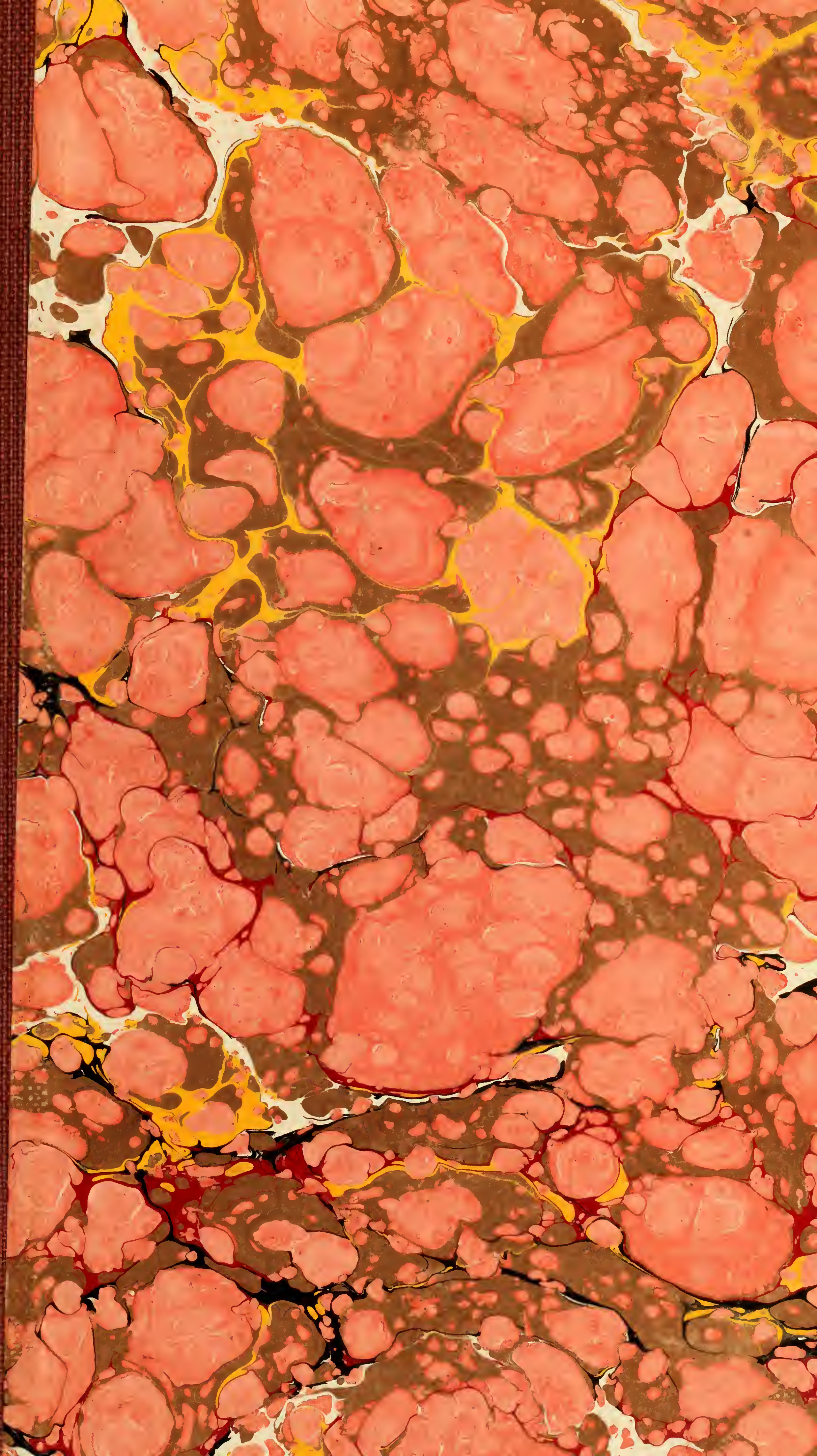


STATISTISCHE BEHANDELING ***
DER STRALINGSVERSCHIJNSELEN.



J. D. VAN DER WAALS JR.

STATISTISCHE BEHANDELING DER STRALINGSVERSCHIJNSELEN.

STATISTISCHE BEHANDELING
DER
STRALINGSVERSCHIJNSELEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE

AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

MR. D. JOSEPHUS JITTA,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN

op **VRIJDAG** 21 **DECEMBER** 1900
te 4 uur 's namiddags,

DOOR

JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS,

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE.



AMSTERDAM,
DE ROEVER KRÖBER & BAKELS
1900.

Aan mijn Vader,
de nagedachtenis mijner Moeder
en aan mijn aanstaande Vrouw.

Bij het eindigen mijner academische studiën neem ik gaarne de gelegenheid waar, mijn hartelijken dank te betuigen aan U, Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, voor hetgeen gij tot mijn opleiding hebt bijgedragen.

Weest er van overtuigd Hooggeleerde Van Pesch en Korteweg, dat ik het van u genoten onderwijs op hoogen prijs stel.

Gaarne breng ik u, Hooggeleerde Julius, mijn dank voor de hulp, die ik als practicant van u mocht ondervinden.

Hooggeleerde Bellaar Spruyt, moge het uit mijn werk blijken, dat ik uw colleges niet zonder vrucht heb gevolgd.

Hooggeleerde Sissingh, ik ben er van overtuigd, dat ik in den tijd, dat ik als uw assistent werkzaam was, veel van u geleerd heb; maar nog meer zeg ik u dank voor de welwillendheid, die gij mij dien tijd steeds betoond hebt.

Hooggeleerde Zeeman, ik breng u dank voor den raad, dien ik steeds van u heb gekregen, wanneer ik dien bij mijn studie behoefde.

Maar bovenal u, mijn Vader, komt mijn dank toe. Allen die u kennen, zullen begrijpen, hoeveel ik aan u verschuldigd ben. Het voornaamste gevoel, dat mij bij mijn Promotie bezielt, is de ernstige wensch mij uwer waardig te toonen, en dat niet alleen op wetenschappelijk gebied, maar in mijn geheele verdere leven.

INHOUD.



INLEIDING.

Bij het zoeken naar een algemeenen naam voor een theorie der straling, zooals ik die wensch op te bouwen, en waarvan de hier gepubliceerde beschouwingen een begin vormen, deed zich de naam »*kinetische stralings-theorie*'' aan mij voor. Het was n.l. mijn overtuiging van de hooge waarde, die de »*kinetische warmte-theorie*'' voor onze kennis van de natuur heeft, die mij er toe bracht te trachten met een overeenkomstige behandelingswijze van de stralingsverschijnselen een aanvang te maken.

Deze waarde heeft de kinetische warmte-theorie eensdeels getoond te bezitten bij het opsporen van nieuwe wetten; anderdeels heeft zij een nieuw algemeen principe geleverd, dat een plaats inneemt naast de algemeene principes der mechanica om de wetmatigheid in het natuurgeschieden te verklaren.

Daar de naam »*kinetisch*'' echter niet rechtstreeks aan de stralingstheorie toekomt en slechts bij analogie met de warmtetheorie zou kunnen gegeven worden, heb ik aan het woord »*statistisch*'' de voorkeur gegeven, te meer daar het mij voorkomt, dat ook voor de zoogenaamde »*kinetische warmte-theorie*'' de naam »*statistische warmte-theorie*'' beter de essentieele kenmerken van die theorie zou weergeven.

1

Het eerste hoofdstuk van dit proefschrift zal gewijd zijn aan de bespreking van het nieuwe algemeene verklaringsprincipe, dat ik dan in de andere hoofdstukken op stralingsverschijnselen zal toepassen.

Het is slechts mijn bedoeling in dit hoofdstuk een verklaring te geven van beschouwingen over warmtetheorie, die ik op het gebied der stralingsverschijnselen zou willen overbrengen en van de redenen, die mij daartoe gebracht hebben.

Voor een objectief historisch overzicht over alles wat ter verklaring van het entropieprincipe is geschreven en voor volledige literatuuropgaven, verwijs ik naar Bryan, »Report on the present state of our knowledge of thermodynamics." Br. Ass. for the advancement of science.

HOOFDSTUK I.

De Statistische methode in de warmte-theorie.

Alle thermodynamische d. w. z. bijna alle in de natuur voorkomende processen worden beheerscht door de volgende twee wetten.

1⁰. De energie blijft constant.

2⁰. De entropie streeft naar een maximum.

De eerste wet leverde van begin af aan niet veel moeilijkheden op. Het is een generalisatie van de wet van de equivalentie van arbeid en levende kracht, die reeds lang in de mechanica als geldende werd aangenomen. Zij wordt beschouwd, als een elementair gegeven, waarvan men geen verdere physische verklaring verlangt.

De tweede wet leverde echter meer moeilijkheden. Reeds de definitie van entropie als $\int \frac{dQ}{T}$ voor een omkeerbaar proces, is weinig geschikt om haar voor een niet verder te reduceeren grootheid te doen houden. Er zijn echter meer afdoende overwegingen, die de behoefte aan een verklaring der tweede hoofdwet opwekten.

Door de mechanica worden alle in de natuur voorkomende bewegingen reeds geheel bepaald. Er is dus geen plaats voor een ander principe ter bepaling der bewegin-

gen, en zoo het entropie-principe inderdaad de natuurprocessen bepaalt, moet het òf tot mechanische principes teruggebracht kunnen worden, òf het is daarmee in strijd.

Het komt mij echter voor, dat het eenige, wat men kan verwachten te bewijzen, is, dat het entropie-principe uit mechanische overwegingen is af te leiden, onverschillig of men die mechanica toepast in den elementairen vorm van NEWTON, òf in den vorm van de bewegingsvergelijkingen van LAGRANGE òf in die van het principe der kleinste werking. Toch heeft men steeds getracht het verband of zelfs de identiteit aan te toonen tusschen het entropie-principe en het principe der kleinste werking. Waarschijnlijk is dit toe te schrijven aan het feit, dat zij beide een maximum- of minimum-theorema zijn.

Let men er echter op, dat bij de tweede hoofdwet de grootheid, die een maximum is, uitsluitend afhangt van de coördinaten op een gegeven oogenblik en niet van den weg, waarlangs de toestel in dien gegeven toestand is geraakt, terwijl bij het principe der kleinste werking de minimum eigenschap van een tijdintegraal wordt uitgesproken, waarbij de toestanden, die het lichaam vroeger heeft doorloopen, wèl in aanmerking moeten genomen worden, dan is het duidelijk dat een zoo direct verband tusschen die twee principes niet kan bestaan. Juist die maximum eigenschap van de entropie is het, die niet op mechanische wijze is kunnen verklaard worden.

CLAUSIUS is in zijn poging om het verband tusschen de twee principes aan te toonen niet verder gekomen, dan tot de stelling, dat bij een systeem, dat in stationaire (dat wil bij hem zeggen periodieke) beweging verkeert, de kinetische energie integreerende factor van een toegevoegde energiehoeveelheid is. Hij toont er niet bij aan,

dat twee systemen, die die integreerende factor gelijk hebben in kinetisch evenwicht verkeeren. Veel minder kan hij natuurlijk aantoonen, dat de warmtebeweging inderdaad zulk een stationaire beweging zou zijn, of verklaren wat het voor de warmtetheorie beteekent, als hij de periode van zijn stationaire beweging varieert, zonder de snelheden te wijzigen.

Szily, ofschoon hij verklaart aangetoond te hebben, dat het entropie-principe niets anders is dan het principe der kleinste werking, op warmteverschijnselen toegepast, brengt het niet veel verder dan Clausius.

Helmholtz slaagt erin in zijn monocyclische systemen toestellen te vinden, die met de thermodynamische systemen niet alleen gemeen hebben, dat de levende kracht integreerende factor is, maar ook, dat verschillende systemen met gelijken integreerenden factor, aanéén gekoppeld kunnen worden, zonder aan elkaar energie over te dragen. Hij ziet echter zelf in, dat hij hiermee een mechanische analogie, geenszins een verklaring van het entropieprincipe geeft. Het is hem niet gelukt een toestel te vinden, die een analogie voor het maximum theorema van de entropie oplevert.

Deze mislukte pogingen zouden echter niet in staat zijn ons te doen twijfelen aan de mogelijkheid om de entropie-wet mechanisch te verklaren zoo Boltzmann er niet op had gewezen, dat de toename der entropie berust op het bestaan van onomkeerbare processen, terwijl de mechanica geen andere dan omkeerbare processen kent.

De zoo ontstaande paradox, dat de entropie-wet met de mechanische wetten in strijd zou zijn, kan klaarblijkelijk niet opgelost worden door etherverschijnselen in aanmerking te nemen: vat men magnetische krachten als

snelheden op, die omgekeerd worden, als de andere snelheden van het systeem omgekeerd worden, dan zijn alle electrodynamische bewegingen evengoed omkeerbaar als de gewone mechanische.

Wij komen natuurlijk ook niet verder door de verdeeling van de coördinaten in »controlable" en »unconstrainable" die door J. J. Thomson is ingevoerd zóó op te vatten, dat wij voor de »unconstrainable" coördinaten bij de omgekeerde beweging de snelheden niet moeten omkeeren. Wel is het waar, dat warmte een inwendige beweging is, die wij niet in staat zijn van teeken te doen omkeeren, wanneer wij alle coördinaten, waarop wij werken kunnen, van een systeem een proces integengestelden zin laten doorloopen, maar daardoor wordt die beweging niet meer onomkeerbaar, dan de beweging van de aarde om de zon. De vraag is natuurlijk slechts: »zou een beweging, waarbij dezelfde banen in tegengestelden zin werden doorloopen in strijd zijn met de wetten der mechanica?" En zoo opgevat zijn alle bewegingen omkeerbaar.

De verdienste deze paradox opgelost te hebben komt aan Boltzmann toe. Hij heeft aangetoond, dat het entropieprincipe noch in de mechanica ligt opgesloten, noch er mee in strijd is, maar dat het een eigenschap aangeeft, die toekomt aan de beweging van verreweg de meeste lichamen, die uit een zéér groot aantal moleculen bestaan.

Daar ik deze opvatting van Boltzmann voor de juiste houd en mijn behandeling van de stralingsverschijnselen op soortgelijke beschouwingen berust, wil ik er wat langer bij stilstaan, en trachten zoo duidelijk mogelijk weer te geven, waar zij mijns inziens op neer komt.

Denken wij een systeem met een aantal (n) graden van vrijheid, en geven wij daarvan de coördinaten en hunne

fluctie̊s op het tijdstip t, dan kunnen wij berekenen, welke de waarde van de coördinaten en van hunne fluctie̊s op het tijdstip $t + \theta$ zal zijn. Ontbreekt er één der $2n$ gegevens, die den toestand op het tijdstip $t + \theta$ niet $2n - 1$ gegevens kunnen bepalen, maar in het algemeen zal er dan geen enkele der coördinaten of fluctie̊s daarvan bepaald zijn.

Slechts in bijzondere gevallen zijn er groepen van coördinaten aan te wijzen, die onafhankelijk van elkaar veranderen, zoodat voor de kennis van de coördinaten der eene groep op het tijdstip $t + \theta$ het gegeven zijn van die der andere groep, op het tijdstip t niet noodzakelijk is.

Heeft men nu een lichaam met N moleculen, dan zijn er, zoo wij denken, dat er geen intramoleculaire beweging plaats vindt, toch reeds $6N$ coördinaten. Geeft men nu van dat lichaam agregatietoestand, druk en temperatuur op het tijdstip t, dan zijn daarmee de $6N$ coördinaten en hunne $6N$ fluctie̊s volstrekt niet bepaald; men geeft slechts eenige gemiddelde gegevens over de verdeeling in de ruimte en de snelheden. Het zal dus ook niet bepaald zijn, hoe de toestand van dat lichaam op het tijdstip $t + \theta$ is. Men zou nu kunnen denken, dat wij hier misschien met een bijzonder geval te doen hebben, en dat de gemiddelde gegevens op het tijdstip t als een groep coördinaten te beschouwen zijn, die de coördinaten van die groep op het tijdstip $t + \theta$ volkomen bepalen, onafhankelijk van de exacte waarden der andere coördinaten. Door de methode der omkeering der bewegingen is het echter gemakkelijk in te zien, dat dit niet het geval is.

Denkt men zich n.l. twee gassen A en B, die aan

uitwendige invloeden onttrokken zijn en op het oogenblik $t + \theta$ beiden in temperatuurevenwicht en wel in denzelfden toestand verkeeren, terwijl A op het oogenblik t reeds in dien toestand was, B daarentegen toen nog verschillen in temperatuur vertoonde. Denkt men nu op het oogenblik $t + \theta$ nog twee andere gassen A' en B' die geheel met A en B overeenkomen, behalve dat alle snelheden met behoud van hunne grootte de tegengestelde richting hebben, dan voldoen op het oogenblik $t + \theta$ de gassen A' en B' aan dezelfde gemiddelde gegevens.

De banen der moleculen van A' en B' zullen echter dezelfde zijn, als die van A en B, maar in tegengestelden zin worden afgelegd. Op het oogenblik $t + 2\,\theta$ zal dus A' in den toestand zijn, waarin A op het oogenblik t was, B' in dien, waarin B was. Op het oogenblik $t + 2\,\theta$ voldoen A' en B' dus niet meer aan dezelfde gemiddelde gegevens, en de toestand op het oogenblik $t + 2\,\theta$ blijkt, ook wat de meetbare gemiddelde gegevens aangaat, niet geheel bepaald te zijn door dien op het oogenblik $t + \theta$.

Wij zien dus, dat het voor een lichaam onbepaald is, of de beweging der moleculen al of niet zal voldoen aan het entropie-principe. De vraag is nu den grond te vinden, waarom wij steeds toename van entropie waarnemen.

Om die vraag op te lossen denkt Boltzmann zich alle mogelijke systemen gevormd, die voldoen aan die gemiddelde gegevens, waaraan voldaan moet zijn, opdat wij met het bepaalde lichaam onder den bepaalden druk en bij de bepaalde temperatuur te doen hebben. Hij bewijst dan (voorloopig alleen voor een gas bij vereenvoudigde onderstellingen), dat bij de overgroote meerderheid dier systemen de beweging zoo zal zijn, dat zij aan het entropie-principe voldoet. Dit kan men ook uitdrukken door te

zeggen, dat de kans op een beweging, waarbij de entropie afneemt, verdwijnend klein is.

De wijze, waarop hij dit bewezen heeft met behulp van het *H*-theorema, zal ik hier verder buiten bespreking laten. Ik zal mij bepalen tot het bespreken van eenige tegenwerpingen, die tegen zijn beschouwingen gemaakt zijn.

Er is nl. opgemerkt, dat als wij door A voorstellen een der vele systemen, die voldoen aan de gemiddelde gegevens, die vervuld moeten zijn, opdat wij met een lichaam in den bepaalden toestand te doen hebben, ook een systeem A' aan die gegevens zal voldoen, dat uit A verkregen wordt door alle moleculen op hun plaats te laten en alle snelheden met behoud van hunne grootte van teeken te doen veranderen. Het systeem A' zal dan alle toestanden in tegengestelden zin doorloopen als A, en zoo bij A de entropie toeneemt, zal zij bij A' afnemen. Zoo zal voor ieder systeem, waarbij de entropie toeneemt, er een ander aan te wijzen zijn, waarbij zij evenveel afneemt, en hieruit zou volgen, dat toename en afname van entropie even waarschijnlijk zijn.

Bryan heeft gemeend deze opmerking te weerleggen door erop te wijzen, dat de omgekeerde beweging, waarbij de entropie afneemt, zeer instabiel is; wordt zij een weinig gevarieerd, dan gaat zij weder in een beweging over, waarbij de entropie toeneemt. Het komt mij echter voor, dat deze opmerking waardeloos is. Het is waar, dat bij een kleine wijziging van de richtingen der beweging, de moleculen met geheel andere in botsing zouden komen, als bij de niet gevarieerde beweging en er dus een geheel andere beweging zou ontstaan, waarop opnieuw de waarschijnlijkheidswetten zouden moeten toegepast worden, en wij dus een waarschijnlijke toename der entropie zouden vinden.

Bewegingen met toename van entropie zijn echter even instabiel: ook daar zal een kleine wijziging in de richtingen van de snelheden ten gevolge hebben, dat geheel andere botsingen plaats grijpen. Dat hier weer een beweging, voldoende aan het entropie-principe, ontstaat, is alleen daarvan een gevolg, dat zulke bewegingen waarschijnlijker zijn, wat echter nog te bewijzen is. Gewoonlijk spreken wij slechts dan van instabiele bewegingen, als er slechts één instabiele baan is, waar tegenover oneindig veel gestoorde banen mogelijk zijn, die zich alle van die eene verwijderen. In zulke gevallen houden wij de instabiele baan voor onrealiseerbaar. Zijn echter alle banen even instabiel, dan moet daarvan wel één gevolgd worden, en daar het aantal van de bewegingen, waarbij de entropie toeneemt, gelijk is aan dat, waarbij zij afneemt, zijn die beide bewegingen even waarschijnlijk.

Het komt mij voor, dat het gemelde bezwaar tegen de beschouwingen van Boltzmann op de volgende wijze kan weerlegd worden.

Denken wij, dat wij een systeem van N moleculen hebben in een ruimte, omsloten door volkomen gladde en harde wanden, zoodat geen invloeden van buiten op het systeem kunnen inwerken. Stellen wij nu à priori de kans, dat het zwaartepunt van een gegeven molecuul in gegeven volumenelement ligt, voor alle evengroote volumenelementen gelijk. Denken wij verder, dat de totale kinetische energie van het systeem gegeven is, en dat de verdeeling der snelheden op de volgende wijze gevonden wordt. Wij zetten van uit een punt O vectoren uit, N in aantal, gelijk aan de snelheden der moleculen. De zoo ontstaande snelheidsfiguur deelen wij in gelijke volumenelementen in. Nu gaan wij de uiteinden dier snelheids-

vectoren onderling permuteeren, waarbij echter de uiteinden, die in hetzelfde volumenelement liggen niet onderling worden gepermuteerd. De kans op een bepaalde verdeeling der snelheidsvectoren stellen wij nu evenredig aan het aantal permutaties, dat bij die verdeeling kan plaats hebben.

Het zoo gedefineerde systeem zal ik een statistisch gas noemen, geheel in het midden latende, wat het verband tusschen de in de natuur voorkomende gassen en zulk een statistisch gas is. Uit de gegeven definitie van een statistisch gas is het duidelijk wat wij er onder te verstaan hebben, dat zulk een gas in een meer of minder waarschijnlijken toestand verkeert. De grootheid H van BOLTZMANN zal ik de entropie van het statistisch gas noemen. In het hoofdstuk »Uber die Mathematische Bedeutung der Grösse H" van zijne »Vorlesungen über Gastheorie I" bewijst BOLTZMANN, dat de grootheid H grooter zal zijn naarmate de toestand waarschijnlijker is.

Het is duidelijk, dat het aantal permutaties slechts dan een maatstaf voor de waarschijnlijkheid van een snelheidsverdeeling zal zijn, als wij à priori aannemen, dat het voor ieder even groot element der snelheidsfiguur even waarschijnlijk is, dat het het uiteinde van den snelheidsvector van een gegeven molecuul bevat. BRYAN [1]) heeft aangetoond, dat men bij een bepaalde snelheidsverdeeling dezelfde waarde voor de waarschijnlijkheid vindt, als men aanneemt, dat de waarschijnlijkheid, dat de energie van een molecuul tusschen e en $e + de$ ligt, à priori slechts van de en niet van e afhangt, en dat iedere richting voor de snelheid even waarschijnlijk is.

---

[1]) American Journal of Mathematics Vol. XIX, N⁰. 3.

Gaan wij nu voor zulk een statistisch gas den toestand na op de oogenblikken t en $t + \theta$, dan is het volkomen even waarschijnlijk, dat gedurende dien tijd de entropie is af- of toegenomen. In zooverre is dus de tegenwerping tegen de beschouwingen van BOLTZMANN juist. Wij vinden dan, dat de kans, dat de toestand op het oogenblik t of op het oogenblik $t + \theta$ een meetbaar bedrag van dien van maximum-entropie afweek, verdwijnend klein is.

Wij moeten echter in het oog houden, dat waarschijnlijkheidsrekening niets leert aangaande de gebeurtenissen, die voorkomen, maar alleen aangaande onze kennis daarvan. Wat telkens gebeuren zal, is volkomen bepaald, de onzekerheid bestaat slechts in onze onwetendheid. Zoodra wij dus over een punt zekerheid hebben verkregen, heeft kansrekening geen zin meer. Het komt mij voor, dat BOLTZMANN het kansbegrip ten onrechte dogmatiseert, als hij spreekt van een systeem, dat van een onwaarschijnlijker toestand in een waarschijnlijker overgaat, en als hij verklaart, dat het Universum op het oogenblik in een zeer onwaarschijnlijken toestand verkeert. Zoodra wij weten, hoe de toestand is, is die *zeker* en niet meer *waarschijnlijk* of *onwaarschijnlijk*.

Slechts bij »unconstrainable" coördinaten, waarvan wij de waarden nooit kunnen kennen, kunnen wij dus van waarschijnlijkheid spreken. Daar toestanden met grootere of kleinere entropie zich over het algemeen onderscheiden door verschillende waarde der »controlable" coördinaten, behoeven wij daarbij dus nooit van waarschijnlijke toestanden te spreken.

Denken wij een ruimte, door een tusschenschot in twee kamers verdeeld, gevuld met gas van verschillende densi-

teit. Denken wij daarna het tusschenschot weggenomen en een tijd t gewacht. Na dien tijd zal de ruimte homogeen gevuld zijn.

Beschouwen wij het zoo verkregen gas nu als een statistisch gas en berekenen wij de kans, dat na een tijd t de densiteit in de twee kamers verschillend is, dan vinden wij daarvoor een verdwijnend kleine kans. Gaan wij nu ook de kans na, dat een tijd t geleden de densiteit in de twee kamers verschillend was, dan vinden wij daarvoor dezelfde kleine kans. Deze laatste kansrekening heeft echter geen zin, want wij weten met zekerheid, dat een tijd t geleden de densiteit wel degelijk verschillend was.

Inderdaad is de hypothese van een statistisch gas ook zeer onvoldoende: eigenlijk moesten van alle systemen, die onder de definitie van een statistisch gas begrepen zijn, alleen die exact bepaalde systemen genomen worden, die, als de banen der moleculen voor negatieven tijd worden geconstrueerd, een beweging opleveren, waarbij een tijd t geleden de densiteit in de beide kamers verschillend was. De kinetische gastheorie is echter niet in staat een kenmerk te vinden, dat die toestanden onderscheidt van de anderen, die ook begrepen zijn in de definitie van een statistisch gas; zij neemt alle in de definitie begrepen systemen in aanmerking.

Hetzelfde kunnen wij nog geheel anders uitdrukken.

Nemen wij weer het boven beschouwde gas en gaan de kans na, dat na een tijd t de densiteit in de twee kamers verschillend is, dan kan dat alleen door »*toeval*" geschieden. Onder *toeval* zal ik verstaan de gevolgen van het feit, dat de coördinaten der moleculen, en hunne flucties, die waarden hebben, die zij in het concrete geval,

dat wij beschouwen, juist hebben, en niet andere, die wij bij de definitie van een statistisch gas als gelijkmogelijk hebben gesteld.

Voor het vraagstuk echter, hoe de toestand vóór een tijd *t* was, hebben wij niet met »*toeval*" te maken, maar met »*opzet*". De ongelijke densiteit, die dan heerscht, moet nl. toegeschreven worden aan het feit, dat wij de ruimte door een tusschenschot in twee kamers verdeeld hebben, en daarna die kamers met gas onder verschillenden druk hebben gevuld.

Zoo opgevat komt het mij voor, dat de kansrekening volkomen in staat is, het eenzijdig verloop van het natuurgeschieden te verklaren.

Alvorens deze beschouwingen over warmte-theorie te eindigen, wil ik nog wijzen op eenige mijns inziens onjuiste toepassingen der kansrekening.

Zooals bekend is, wordt bij het toepassen der kansrekening steeds zonder bewijs vooropgesteld, welke gevallen men als gevallen van gelijke kans zal beschouwen. Eerst daarna is berekening mogelijk. Wil nu een statistisch bewijs eenige bewijskracht hebben, dan moet het natuurlijk evident zijn, welke gevallen als gevallen van gelijke kans moeten genomen worden.

Om zijn *H* theorema te bewijzen, neemt Boltzmann aan:

1ᵉ dat het voor ieder volumen-element even waarschijnlijk is, dat het het zwaartepunt van een molekuul bevat,

2ᵉ dat iedere richting voor de snelheid van een molekuul even waarschijnlijk is.

Hieruit leidt hij af, dat de snelheidsverdeeling waarschijnlijk meer en meer die van Maxwell zal worden. In het hoofdstuk »Ueber die mathematische Bedeutung der Grösse *H*" van zijn »Vorlesungen über Gastheorie I"

bewijst hij, dat dit dezelfde snelheidsverdeeling is, die een systeem, dat ik een statistisch gas heb genoemd, met groote waarschijnlijkheid zal bezitten. Tegen deze wijze van redeneeren komt het mij voor, dat geen bezwaar bestaat.

Bryan [1]) meent echter den tegenovergestelden weg te kunnen volgen. Hij gaat er à priori van uit, dat een gas zal voldoen aan de definitie van een »statistisch gas" en bewijst daaruit het bestaan van de Maxwell'sche snelheidsverdeeling. Tegen zijn verder bewijs is niets in te brengen, maar het komt mij voor, dat het volstrekt niet duidelijk is, dat à priori de kans, dat de energie van een molekuul e bedraagt of $2\,e$ of $3\,e$ enz. gelijk mag gesteld worden. Te meer daar à posteriori die kansen ongelijk blijken te zijn.

Wel kunnen wij zeggen, dat wij, zoolang wij niets van een molekuul weten, niet inzien, waarom het niet evengoed een energie e zou kunnen bezitten als $2\,e$ of eenige andere energie-hoeveelheid, maar zoo wij als uitkomst van een berekening op deze onzekerheid gegrond de Maxwell'sche verdeeling vinden, kunnen wij ons resultaat niet anders formuleeren dan door te zeggen, dat wij niet inzien, waarom de snelheidsverdeeling niet evengoed door de formule van Maxwell zou worden voorgesteld, als door eenige andere formule.

Zoo komt het mij ook voor, dat de gevallen van gelijke kans niet goed gekozen zijn door Boltzmann [2]), als hij den invloed van de uitgebreidheid der moleculen op het aantal botsingen nagaat.

Hij stelt daar n.l. voor ieder even groot element van

---

[1]) American Journal of Mathematics. Vol. XIX, N^0: 3.

[2]) Boltzmann, Gastheorie, II Theil § 4.

de beschikbare ruimte de kans, dat het het middelpunt van een bepaald molecuul bevat, gelijk. Onder beschikbare ruimte wordt verstaan de ruimte, waarin het gas bevat is, verminderd met bollen om het middelpunt van ieder molecuul beschreven met een straal, gelijk aan tweemaal die van het molecuul.

Denken wij nu door een gas een vlak gebracht, dat wij denken te fungeeren, als volkomen harde wand, dan kunnen er geen moleculen zijn, wier middelpunt een afstand tot dat vlak heeft, kleiner dan σ (de straal van een molecuul). Denken wij die moleculen, waarbij de afstand kleiner dan σ is, eenvoudig te vervallen, dan wordt daardoor de beschikbare ruimte tusschen twee vlakken, die respectievelijk σ en 2σ van den wand verwijderd zijn, grooter dan zij elders in een gelijk volumen van het gas is. Daar de beschikbare ruimte grooter is, is volgens Boltzmann's onderstelling ook het aantal middelpunten van moleculen grooter dan in een gelijk volumen op een andere plaats van het gas. Evenredig aan die grootere dichtheid zal nu de waarde van den druk grooter gevonden worden, dan men dien vindt, als men de uitgebreidheid der moleculen verwaarloost.

Ook hier lijkt het mij à priori volstrekt niet zeker, of gelijke elementen van de beschikbare ruimte gelijke aantallen moleculen zullen bevatten, als die elementen niet in denzelfden toestand verkeeren, maar het een dichter bij den wand ligt, (waar de densiteit grooter is) dan het andere. Inderdaad komt het mij voor, dat het niet zonder een afzonderlijk bewijs moet aangenomen worden, dat zulk een dichtere lang op afstanden tusschen σ en 2σ van van den wand zou kunnen blijven bestaan.

Maar zelfs zoo zij juist is, lijkt mij de beschouwings-

wijze van Boltzmann het bezwaar te hebben, dat zij bezwaarlijk op reëele gevallen zal zijn toe te passen. In de meeste gevallen toch zal door de werking van moleculaire krachten een capillaire laag aan den wand ontstaan, die vele malen dichter is, dan de densiteit in het midden van het gas, waardoor de beschikbare ruimte dicht bij den wand weder zeer veel verkleind wordt. In ieder geval lijkt mij het aannemen van die dichtere laag, zooals dat door Boltzmann geschiedde, eenvoudig op grond van kansrekening, ongewettigd.

HOOFDSTUK II.

De entropie der straling.

Daar alle electromagnetische verschijnselen streng genomen omkeerbaar zijn, meende ik, dat ook voor stralingsverschijnselen het entropie-principe op geen anderen dan statistischen weg kon verklaard worden.

Zelfs zal blijken, dat het voor een statistische verklaring der straling noodig is dieper op de problemen der kansrekening in te gaan, dan in de gastheorie het geval is. In de gastheorie toch wordt aangenomen, dat wij voor alle grootheden, waarvan wij de waarde door waarschijnlijkheidsrekening bepalen, (b. v. het aantal moleculen, waarvan de snelheid tusschen bepaalde grenzen ligt, of het aantal botsingen, dat op bepaalde wijze plaats grijpt) steeds te doen hebben met de waarschijnlijkste waarden. De afwijkingen daarvan, die volgens de kansrekening steeds zullen bestaan, worden ondersteld zoo klein te zijn, dat zij buiten beschouwing kunnen blijven. In de stralingstheorie daarentegen zullen wij zien, dat juist die afwijkingen de stralingswetten geheel beheerschen.

Reeds kort nadat Clausius het entropie-principe had opgesteld, werd door Rankine de vraag geopperd, of door stralingsverschijnselen geen processen konden tot stand

komen, die er mee in strijd waren. Hij dacht daarbij eenvoudig aan het concentreeren van licht door holle spiegels of lenzen, waardoor in het brandpunt een temperatuur, hooger dan die van de lichtbron zou worden teweeggebracht. Clausius heeft echter aangetoond, dat dat niet het geval is.

Een andere wijze, waarop Bartoli een afwijking trachtte te verkrijgen, was de volgende. Men sluit de straling, van een lichaam afkomstig, in een ruimte met volmaakt spiegelende wanden in; vervolgens brengt men die ruimte met een warmer lichaam in aanraking, en schuift de wanden op, zóó, dat alle stralingsenergie in het warmere lichaam wordt gedreven. Op deze wijze zou een warmer lichaam zonder compensatie verwarmd worden door warmte van een kouder lichaam afkomstig. Bartoli zelf heeft er al op gewezen, dat dit proces in overeenstemming met de entropie-wet kan gebracht worden door den druk in aanmerking te nemen, die lichtstralen uitoefenen op een lichaam, waardoor zij geabsorbeerd of teruggekaatst worden.

Boltzmann heeft dit proces nog nader beschouwd, en door de entropie-wet op de lichamen, die warmte afstaan en opnemen, toe te passen, kon hij de juistheid aantoonen van de, door Stefan experimenteel gevonden, wet, dat de stralingsintensiteit van zwarte lichamen varieert evenredig aan de vierde macht van de temperatuur.

W. Wien was de eerste, die de entropie-wet toepaste op de energiehoeveelheden, terwijl zij zich nog in den vorm van straling in de ledige ruimte bevinden. Hij paste verder het Doppler-sche principe op de verschuivende wanden toe en vond met behulp daarvan, hoe bij zwarte lichamen de intensiteit der straling afhangt van golflengte en temperatuur.

Hij hield zich alleen bezig met het afleiden van gevolgen uit het entropie-principe zonder een poging te doen het te verklaren, zoodat het niet op mijn weg ligt verder op zijn beschouwingen in te gaan.

Uitvoeriger bespreking vereischen de opstellen van M. Planck in Wied. Ann. 1900 4e Folge B. I, pag. 69—122 en pag. 719—737, daar het zijn bedoeling wel is een verklaring van het entropie-principe te geven. Ik zal daarbij zijn vroegere beschouwingen in de »Sitzungsberichte der Berliner Akademie", die eenigszins van die van de genoemde stukken afwijken, buiten beschouwing laten.

Hij gaat er van uit, dat de in de natuur voorkomende straling de eigenschappen heeft, die hij samenvat onder den naam »Natuurlijke straling". Daaronder verstaat hij een beweging, die, als zij met behulp van Fourier's integralen geanalyseerd wordt, voor de verschillende golflengten amplitudines en phasen vertoont, die geheel onregelmatig verdeeld zijn, zoodat een klein verschil in golflengte reeds een geheel andere intensiteit of phase kan tengevolge hebben.

Zulk een natuurlijke straling, waarvan hij de eigenschappen nog nader preciseert, laat hij op een vibrator vallen, en bewijst dan, dat er een functie van de stralingsintensiteit en van de energie van den vibrator is aan te wijzen, die bij dat proces steeds toeneemt, tenzij er reeds een stationaire toestand is ingetreden. Met behulp van de zoo ingevoerde entropie der straling, kon hij bewijzen, dat de temperatuur integreerende factor van een toegevoegde energiehoeveelheid is, dat de wet van Stefan en de wet van Wien over de relatieve intensiteiten der verschillende golflengten bij de straling van zwarte stoffen moeten gelden enz.

Niettegenstaande de resultaten, die Planck met zijn beschouwingen heeft verkregen, houd ik de behandelingswijze van Planck nog niet voor definitief en meen ik, dat het geheele vraagstuk nog eens van voren af aan opgezet moet worden. De redenen daarvan zijn de volgende:

1e. Planck gaat uit van de hypothese van natuurlijke straling zonder uit waarschijnlijkheidsgronden aan te toonen, dat straling inderdaad die eigenschappen zal bezitten, en zoo ze die eens heeft, ze waarschijnlijk zal behouden.

2e. Hij beschouwt straling, die van alle richtingen op een enkelen resonator valt, en wijst erop, dat het niet noodig is veel resonatoren te nemen, zooals in de gastheorie steeds met een groot aantal moleculen moet gewerkt worden, daar hier de veelheid van stralen dezelfde rol kan vervullen. Inderdaad bewijst hij, dat de toename der entropie ook voor een enkelen vibrator geldt. De veelheid der stralen is echter toch weer van een groot aantal vibratoren afkomstig, en zoo is het werken met één vibrator toch slechts schijnbaar. Men werkt slechts dan met één vibrator, als men die in volkomen spiegelende wanden opsluit. Het vele malen gereflecteerde licht geeft dan aanleiding tot de vele stralen.

Men zou hetzelfde in de gastheorie kunnen doen. Sluit men twee moleculen tusschen volkomen harde wanden in, waarvan de gedaante niet zoo regelmatig is, dat er een zuiver periodieke beweging ontstaat, dan zal in het algemeen door de botsingen elk molecuul telkens een andere snelheid verkrijgen. Die snelheden, over een langeren tijd genomen, zullen juist dezelfde verdeeling vertoonen als de snelheden der moleculen van een gas. Toch komt het meer met de natuur van het vraagstuk overeen, de snelheidsverdeeling na te gaan van een groot aantal mole-

culen. Evenzoo lijkt het mij wenschelijk de stralingswetten af te leiden uit een groot aantal vibratoren, te meer, daar volkomen spiegelende wanden een fictie zijn, die niet in de natuur voorkomen.

3e. Hij bepaalt niet den exacten toestand, zooals die waarschijnlijk is, maar werkt steeds met gemiddelden naar den tijd. Zoo vindt hij b. v. dat twee vibratoren van gelijke periode bij temperatuurevenwicht ook gelijke energie moeten bezitten. Het is duidelijk dat dit niet op ieder oogenblik, doch slechts voor naar den tijd gemiddelde waarden zal gelden. Daar entropie echter juist gedefinieerd wordt als een grootheid, alleen afhankelijk van den onmiddellijken toestand, onafhankelijk van de wijze, waarop het lichaam in dien toestand is gekomen, komt het mij voor, dat dergelijke gemiddelde waarden moeten vermeden worden.

Daar in de gastheorie de kennis van de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling essentieel is voor de kennis der entropie, heb ik gemeend ook bij een stralingstheorie te moeten beginnen met het nagaan van de verdeeling der electrische krachten in de ruimte, en van de vibraties der moleculen, die oorzaak van straling zijn. De hoofdstukken IV en V zullen aan het onderzoek van die verdeeling gewijd zijn.

Vooraf nog twee opmerkingen naar aanleiding van de beschouwingen van WIEN en van PLANCK.

De eerste opmerking geldt den naam »*Entropie der straling*", die zoowel WIEN als PLANCK hebben gebruikt. Aanvankelijk had ik gedacht, dat het het meest logisch zou zijn, behalve aan de *stof* ook aan den *ether* entropie toe te kennen. Ten slotte komt het mij echter ook beter voor, niet van *ether*- maar van *stralingsentropie* te spreken.

De reden daarvan is de volgende.

Stof bezit bij het absolute nulpunt een hoeveelheid entropie $-\infty$. Nu geven de formules van WIEN en PLANCK voor een ruimte zonder straling nul als de hoeveelheid entropie, en deze uitkomst lijkt mij juist.

Sprak men nu van entropie van den ether, dan zou die van de entropie van de stof het belangrijke onderscheid vertoonen, dat de eene soort bij het absolute nulpunt een entropiehoeveelheid nul, de andere daarentegen $-\infty$ bezat.

De analogie der beide entropiesoorten is echter vol te houden, als men de entropie aan de straling toeschrijft.

Een ruimte waar geen straling plaats heeft, kan dan ook natuurlijk geen stralingsentropie bezitten.

Door $F . df$ zal ik voorstellen de kans, dat de x-component der dielectrische verschuiving f in een ruimte, waar straling plaats vindt, op een gegeven punt een waarde heeft, gelegen tusschen de grenzen f_1 en $f_1 + df_1$, of, wat op hetzelfde neerkomt, door $F . df_1$ stel ik voor de grootte van het gebied, waarbinnen f een waarde heeft gelegen tusschen de grenzen f_1 en $f_1 + \mathrm{d}f_1$.

Sprak men nu van entropie van den ether, dan zou die waarschijnlijk bestaan uit verschillende termen, die een dergelijken vorm [1]) hebben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F\, l(F)\, df.$$

[1]) Ik wil hiermee niet zeggen dat de entropie inderdaad juist door de hier aangegeven formule wordt voorgesteld. Misschien moet zij b. v. niet uit de electrische en magnetische krachten afzonderlijk, maar uit de POINTING'sche vectoren afgeleid worden.

Waarschijnlijk zal de entropie echter door een dergelijken vorm worden voorgesteld:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(f)\, F.\, l(F)\, df$$

waarin φ de rol vervult van dichtheid, d. w. z. dezelfde rol, die n vervult in de formule van BOLTZMANN:

$$H = \int F.\, l(f)\, d\omega \text{ waarin } F = \frac{n}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}$$

Misschien is φ niets anders dan de energie per volumeneenheid, welke grootheid wij het meest geneigd zouden zijn »dichtheid der straling" te noemen.

Het analogon van stof bij het absolute nulpunt vinden wij dus niet in een ruimte zonder straling, maar in een absoluut geordende beweging, b. v. in een vlakke golf van monochromatisch licht met overal dezelfde amplitude.

Stellen wij zulk een golf voor door:

$$f = f_0 \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{y}{V}\right)$$

$$g = 0 \qquad\qquad h = 0.$$

Bij het opmaken van de grootheid F moeten wij nu die geordende beweging buiten rekening laten, evengoed als wij bij een gas een strooming daarvan, of zich daarin regelmatig voortplantende geluidsgolven, buiten rekening laten.

In het volgende hoofdstuk zullen wij voor F vinden:

$$\frac{1}{c\sqrt{\pi}} e^{-\frac{f^2}{c^2}}$$

Hierin moeten wij als de beweging geheel geordend is $c = 0$ nemen.

Nemen wij voor φ de energie per volumen-eenheid, dan is:

$$H = \int \varphi \, F \, l(F) \, df = \int \tfrac{1}{2} f_0{}^2 \frac{1}{c\sqrt{\pi}} e^{-\frac{f^2}{c^2}} \left\{ - l(c) - \tfrac{1}{2} \, l(\pi) - \frac{f^2}{c^2} \right\} df = \infty$$

De entropie is dus $-\infty$. Voor een ruimte waarin geen straling is, is $f_0 = 0$ en geeft deze formule ook de juiste uitkomst voor de entropie, namelijk nul.

HOOFDSTUK III.

Omkeerbaarheid of onomkeerbaarheid van stralingsverschijnselen.

De wegen, die Wien en Planck ingeslagen hebben om het entropieprincipe toe te passen op stralingsverschijnselen zijn zeer verschillend. Toch is de overeenstemming van hun resultaten bijna volkomen. Slechts een enkel punt is er, waarin zij tot tegengestelde uitkomsten zijn gekomen. Dat is de vraag of vrije uitbreiding van straling, d. w. z. een uitbreiding, waarbij de straling geen arbeid verricht, een omkeerbaar of een onomkeerbaar proces is.

Wien beschouwt processen, die groote overeenkomst hebben met die van Carnot, waaruit de thermodynamische eigenschappen der entropie zijn afgeleid. Hij denkt zich de straling eerst in evenwicht, d. w. z. geheel ingesloten door wanden, die òf alle dezelfde temperatuur hebben, òf volkomen terugkaatsen. Deze terugkaatsing kan dan nog spiegelend of diffuus zijn.

Denken wij nu straling ingesloten in een ruimte van den vorm van een parallelepipedum met diffuus volkomen terugkaatsende wanden. Een van de zijwanden is een tusschenschot, dat de met straling gevulde ruimte van een ledige ruimte, waarin geen straling plaats heeft,

afscheidt. Laten wij nu die straling haar volumen vergrooten zonder arbeid te verrichten, wat wij kunnen doen door het tusschenschot weg te nemen, dan kunnen wij aantoonen, dat de entropie is toegenomen, *als de straling in dat grootere volumen weer een evenwichtstoestand heeft aangenomen.*

Planck daarentegen gaat uit van een formule, die hij voor de entropie van een stralenbundel heeft gevonden en toont met behulp daarvan aan, dat de entropie van zich vrij in de ruimte uitbreidende straling niet verandert, en besluit daaruit:

»Daher ist die freie Ausbreitung der Strahlung ein vollkommen reversibler Vorgang. Die Umkehrung desselben lässt sich etwa mit Hülfe eines passenden Hohlspiegels oder einer Sammellinse realisiren."

De entropie-toename bij het door Wien beschreven proces verklaart hij aldus: »Nach der hier entwickelten Theorie kann dies (de vermeerdering der entropie) nur dann zutreffen, wenn die Veränderungen mit Emission oder mit diffuser Reflexion oder mit einem anderen irreversibeln Vorgang verbunden sind, nicht aber wenn es sich um die einfache geradlinige Ausbreitung schon vorhandener Strahlung handelt."

Wien komt op deze quaestie terug in zijn »Rapport, présenté au Congrès de Physique à Paris en 1900" [1]). Hij zegt daar:

»J'ai indiqué précédemment [2]) que la radiation libre devait aussi être considérée comme non réversible. Je voudrais préciser cet énoncé en disant que l'on ne peut rien affirmir sur la température et l'entropie de la radiation

---

[1]) Pag. 12. [2]) Wied Ann. t. LII, pag. 162, 1894.

libre tant qu'il n'existe pas un état d'equilibre stable ou instable. Sur ce point, je ne suis pas d'accord avec M. PLANCK, qui veut [1]) que la simple propagation d'une radiation existante soit un phénomène réversible."

Beschouwt men om tot de kennis der entropie te komen uitsluitend processen, die tusschen twee evenwichtsstanden verloopen, dan is het zeker waar, dat over de temperatuur en de entropie van straling, die niet in een evenwichtstoestand verkeert, niets te besluiten is. En dat is de weg door WIEN gevolgd om de stralingsentropie in te voeren. Dat neemt echter niet weg, dat het wel mogelijk is op andere wijze, b. v. volgens de beschouwingen van PLANCK de entropie van een toestand, die geen evenwichtstoestand is, te bepalen.

Het komt mij dan ook voor, dat de vraag of de vrije uitbreiding van straling omkeerbaar of onomkeerbaar is, volledig opgelost kan worden.

Hiertoe is het eerst noodig het begrip omkeerbaarheid nader te preciseeren. Beide schrijvers leiden hun meening over het al of niet omkeerbaar zijn van het proces in quaestie af uit het feit of de entropie toeneemt of niet. Zij stellen dus processen, waarbij de entropie constant blijft, gelijk met omkeerbare, processen waarbij de entropie toeneemt, met onomkeerbare processen.

Door de oorspronkelijke beschouwing van CLAUSIUS wordt bewezen:

I dat bij processen, als die, welke hij omkeerbare noemt, de entropie constant blijft;

II dat de entropie is toegenomen, als een toestel van een evenwichtstoestand A tot een anderen, dien wij B zul-

[1]) Ann. der Physik t. I, pag. 736, 1900.

len noemen, is overgegaan langs een onomkeerbaren weg.

Deze twee stellingen rechtvaardigen de gelijkstelling van »onomkeerbaar proces" en »proces, waarbij de entropie toeneemt" volstrekt niet. Het is toch zeer wel mogelijk, dat er een onomkeerbaar proces tusschen de evenwichtstoestanden A en B bestaat, dat in twee deelen is te scheiden:

1e een overgang van A tot een toestand C, die geen evenwichtstoestand is, welke overgang niet met vermeerdering van entropie gepaard gaat;

2e een overgang van den toestand C tot B, die wel met vermeerdering van entropie gepaard gaat.

Om aan te toonen, dat dergelijke processen inderdaad kunnen voorkomen, diene de beschouwing van het volgend proces:

Van een hoeveelheid gas worden op het tijdstip t plotseling de wanden verwijderd, zoodat het zich in een oneindige ledige ruimte verspreidt. Van de moleculaire aantrekking wordt afgezien. Zoo wij het gas ijl denken en het volumen, waarin het besloten was, niet te groot, dan zullen vele moleculen wegvliegen zonder meer te botsen. Om Boltzmann's H theoreem te mogen toepassen moeten wij nog een groot aantal moleculen hebben. Met dezen eisch is misschien de aanname, dat na het tijdstip t geen enkel molecuul meer botst, in strijd. Toch kunnen wij eens nagaan, wat het gevolg zou zijn van de onderstelling, dat alle moleculen voortvlogen met de snelheid, die zij op het oogenblik t hadden, zonder die door botsingen meer te wijzigen.

Denken wij aanvankelijk het gas besloten in een kleinen kubus met O als middelpunt, terwijl de assen evenwijdig aan de ribben genomen zijn. Dan is

$$H = \int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int F\, l\,(F)\, dx\, dy\, dz\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

waarin ξ, η en ζ de snelheden der moleculen voorstellen. De eerste drie integralen voor x, y en z moeten tusschen de grenzen $-\frac{1}{2}a$ en $+\frac{1}{2}a$ genomen worden, als a de ribbe van den kubus is; en de tweede drie voor ξ, η en ζ tusschen $-\infty$ en $+\infty$. Was het volumen van het kubusje nu 0, dan zou na één seconde de snelheid der moleculen, die in een punt $P(x'\, y'\, z')$ op een afstand r van O waren gekomen ook r zijn en hun dichtheid $a^3\, F\,(x'\, y'\, z')$.

Door die dichtheid als de ware aan te nemen zal men slechts een geringe fout maken. Voor de snelheid moet men echter in aanmerking nemen, dat de snelheid van moleculen, die van verschillende punten van het kubusje na 1 seconde in P komen, verschillend is.

De kans, dat de snelheidscomponenten van een molecuul aangekomen in het punt P, liggen tusschen de grenzen

$$x' - x = \xi' \text{ en } x' - x - dx = \xi' + d\xi'$$

$$y' - y = \eta' \text{ en } y' - y - dy = \eta' + d\eta'$$

$$z' - z = \zeta' \text{ en } z' - z - dz = \zeta' + d\zeta'$$

waarin x, y en z de coördinaten voorstellen van het punt van het kubusje, waarvan het molecuul afkomstig is, is:

$$\frac{dx\, dy\, dz}{a^3} = \frac{d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'}{a^3}$$

zoo vinden wij voor H na één seconde:

$$H' = \iiiiiint a^3 . F' . \frac{1}{a^3} l\left(a^3 . F' . \frac{1}{a^3}\right) dx' \, dy' \, dz' \, d\xi' \, d\eta' \, d\zeta'$$

$$= \iiiiiint F' . \, l \, (F') \, dx' \, dy' \, dz \, d\xi' \, d\eta \, p\zeta'$$

Deze F' verkrijgen wij, zooals wij gezien hebben, door in F voor de snelheid r te substitueeren als r de afstand van een willekeurig punt tot den oorsprong voorstelt.

De integralen naar x, y en z moeten hier tusschen $-\infty$ en $+\infty$, die naar ξ, η en ζ tusschen $-\frac{1}{2}a$ en $+\frac{1}{2}a$ genomen worden. H' is dus gelijk H, alleen is bij het integreeren de rol van de coördinaten en van de snelheden omgewisseld. Daar de seconde als tijdseenheid willekeurig is, zal H ook constant blijven na een willekeurigen tijd. H verandert slechts, als de wegvliegende moleculen zich niet naar het oneindig kunnen begeven, maar tegen een nieuwen wand botsen en in het nieuwe volumen een stationairen bewegingstoestand gaan aannemen.

Iets analoogs komt mij voor het geval te zijn bij het door WIEN beschreven proces. Het is te scheiden in twee processen.

1e. de uitbreiding der straling over de vroeger stralingslooze ruimte;

2e. de diffuse terugkaatsing, waardoor de geheele ruimte homogeen met straling gevuld wordt, die in alle richtingen gelijkelijk zich voortplant.

Reeds het feit, dat WIEN noodig had bij zijn proces diffuus terugkaatsende wanden te nemen, wijst er op, dat de terugkaatsing de eigenlijke bron van de entropievermeerdering is. Had WIEN spiegelende wanden genomen, dan zou er een toestand ontstaan zijn, waarin de straling

in drie onderling loodrechte richtingen niet gelijk is. Wien noemt dit een instabielen evenwichtstoestand. In dat geval zou de entropie-toename niet tot stand zijn gekomen.

Ik meen hieruit te mogen concludeeren:

I. dat de theorie van Wien niet in strijd is met de meening van Planck, dat de vrije uitbreiding van straling niet met entropie-vermeerdering gepaard gaat;

II. dat er dus niets is, wat ons verhindert, de door Planck bewezen stelling aan te nemen, dat bij straling de entropie slechts toeneemt, als de straling door een vibrator geabsorbeerd wordt, welke stelling weer geheel in overeenstemming is met de theorie van Boltzmann, waarbij de toename der thermische entropie van de botsingen der moleculen wordt afhankelijk gesteld.

Zoo wij echter het constant blijven of toenemen der entropie niet meer als kenmerk mogen aannemen voor het al of niet omkeerbaar zijn van een proces, zullen wij daarvoor een ander kenmerk moeten vinden.

Aanvankelijk is het woord onomkeerbaar ingevoerd, om processen aan te geven, waarvan het tegenovergestelde verloop met de wetten der natuur in strijd is. Zoo wij echter alle stoffelijke verschijnselen door de wetten der mechanica beheerscht denken, en alle etherverschijnselen door de vergelijkingen van Maxwell, dan moeten wij voor ieder proces aannemen, dat ook het tegengestelde verloop mogelijk zou zijn; dus dan is die definitie niet toe te passen.

Er hebben zich dan ook veel moeilijkheden voorgedaan, die een juiste onderscheiding tusschen omkeerbare en onomkeerbare processen in den weg stonden. Eigenaardig is het daarbij, dat, terwijl ons gebleken is, dat wij eigenlijk

alle processen als omkeerbaar hebben te beschouwen, en dus de moeilijkheid eigenlijk gelegen is, in het verklaren van onomkeerbaarheid, aanvankelijk alle processen zich als onomkeerbaar voordeden, en juist het begrip omkeerbaarheid tot de meeste moeilijkheden heeft aanleiding gegeven.

Ieder proces, dat voorkomt toch, moet als onomkeerbaar beschouwd worden, zoo men niet slechts een enkel lichaam, dat aan het proces deelneemt, beschouwt, maar het geheele systeem, waarop het proces invloed heeft. Beschouwt men b. v. een gas, dat onder een zuiger wordt samengedrukt, dan zou, ook als het gas een zuiver omkeerbaar proces onderging, de wrijving van den zuiger in den cylinder het proces toch onomkeerbaar maken.

Alleen de planetenbeweging is niet aan dit bezwaar onderworpen, maar die valt geheel buiten het kader van de beschouwde processen. Deze beschouwingen zijn namelijk alleen van toepassing op »thermodynamische". processen, d. w. z. op processen waarbij de krachten temperatuurfuncties zijn.

Een tweede bezwaar is, dat ook in een enkel lichaam, als het aan een proces deelneemt, snelheden moeten voorkomen, die verhinderen, dat het lichaam tot rust komt, als het een stabiëlen evenwichtstoestand heeft bereikt, maar het om dien stand heen doen schommelen. Slechts door wrijvingen en weerstanden kan het lichaam in dien stand tot rust komen. Maar daardoor wordt het proces weer onomkeerbaar, want dat dempen der beweging door wrijving is een proces, dat niet in tegengestelden zin kan plaats hebben.

Hierom kwam men er toe de processen steeds met oneindig kleine snelheden te laten verloopen. Natuurlijk is dat

alleen mogelijk bij processen, waarbij iedere doorloopen stand een evenwichtsstand is. Is er toch een der doorloopen standen, waarin alle op de toestel werkende krachten elkaar niet in evenwicht houden, dan zullen er natuurlijk eindige versnellingen en snelheden ontstaan. Van daar dat men een omkeerbaar proces gelijk heeft gesteld aan een proces, waarbij alle doorloopen standen evenwichtsstanden zijn en dat in oneindigen tijd verloopt.

Sommige schrijvers geven er dan de voorkeur aan het begrip »proces, dat in oneindigen tijd verloopt" daar dat weer een rusttoestand zou worden, te vermijden, en alleen te spreken van een omkeerbaren weg om van één evenwichtstoestand in een anderen te komen, daarmee bedoelende een reeks evenwichtstoestanden, die een continuen overgang tusschen de twee beschouwde toestanden vormen, onafhankelijk van de vraag, of en hoe het mogelijk is een lichaam langs dien weg van den eenen toestand in den anderen te brengen.

Zoo komen wij dus tot de opvatting, dat omkeerbaar zijn: I processen, waarbij de krachten geen temperatuurfuncties zijn, II processen, die in oneindigen tijd verloopen, en waarvan alle standen evenwichtsstanden zijn. Dat echter alle andere processen niet omkeerbaar zouden zijn, is niet zoo gemakkelijk in te zien.

Daar wij bovendien alle processen als omkeerbaar beschouwen, mits wij rekening houden met de moleculaire structuur, is het wenschelijk de begrippen omkeerbaar en onomkeerbaar zoo te definieeren, dat zij met deze opvatting niet in strijd zijn. Wij kunnen dan niet anders doen, dan de volgende definitie aannemen: onomkeerbaar is een proces dàn, wanneer de omgekeerde beweging in de natuur met geringer waarschijnlijkheid zal voorkomen.

Beschouwen wij nu het zich verspreiden van een gas in een ledige ruimte, dan zullen op een gegeven oogenblik de moleculen snelheden hebben, evenredig met hun afstand tot het punt, van waar het gas zich verspreid heeft. (Wij beschouwen het oorspronkelijk volumen van het gas als zoo klein tegenover de ruimte, waarin het zich verspreidt, dat wij het mogen voorstellen, alsof het gas van één punt afkomstig was.)

Het is duidelijk, dat de omgekeerde beweging een niet opzettelijk te verwezenlijken proces voorstelt, waarvan ook het tot stand komen door toeval (d.w.z. door de botsingen der moleculen van een gas, dat aanvankelijk de geheele ruimte homogeen vulde), hoogst onwaarschijnlijk is.

Keeren wij nu terug tot de vraag of de vrije uitbreiding van straling omkeerbaar is of niet. Beschouwen wij daartoe eerst een enkelen vibrator, die een gedempt trillende beweging uitvoert, dan komt het mij voor, dat die beweging onomkeerbaar is te noemen. Een spiegel b. v. keert het proces volstrekt niet om, want bij de omgekeerde beweging zouden de het laatst uitgezonden vibraties, d.w.z. de zwakste, het eerst weer op den vibrator moeten vallen, en dan gevolgd worden door steeds sterkere, terwijl de spiegel juist de eerst uitgezonden stralen het eerst op den vibrator terugwerpt. Evenmin komt het mij voor, dat het mogelijk is, op andere wijze een omkeering van dat proces te verkrijgen.

Beschouwen wij nu een stralend lichaam, dat uit een groot aantal dergelijke vibratoren is samengesteld, en gaan wij daarbij na, of het stralingsproces, dat van een lichaam uitgaat, omkeerbaar is, dan moeten wij er op letten, dat die vraag in twee verschillende beteekenissen zou kunnen opgevat worden. In de eerste plaats kan als het omge-

keerde proces beschouwd worden een beweging, die *volkomen* dezelfde is, als die, die werkelijk plaats vindt, maar alleen in tegenovergestelden zin verloopt; in de tweede plaats kan men als zoodanig een proces beschouwen, dat het omgekeerde is van het proces, dat werkelijk plaats vindt, *als men alleen op de meetbare coördinaten* (door J. J. THOMSON controlable coördinates genoemd) let.

Daar alleen de meetbare coördinaten door ons kunnen waargenomen worden, zal het op de verschijnselen, die wij waarnemen, alleen van invloed zijn, of een proces volgens deze tweede opvatting omkeerbaar is of niet. En dan heeft PLANCK zeker recht de vrije uitbreiding van straling als een omkeerbaar proces te beschouwen. Hij zelf toont dit aan, door de straling door een bollen spiegel te laten terugkaatsen. Daar die spiegel daartoe echter een »volkomen spiegel'' zou moeten zijn, en daar dat een fictie is, die in de natuur niet voorkomt, houd ik het voor wenschelijk het op een andere wijze aan te toonen. Dat kunnen wij doen door ons twee concentrische bollen te denken, die tegen elkaar straling uitzenden, terwijl zij dezelfde temperatuur hebben en dezelfde golflengten uitzenden. De straling van den eenen bol naar den tweeden zal dan, wat de meetbare coördinaten (d. w. z. energiehoeveelheid en golflengte) aangaat, geheel gelijk zijn, aan wat de tweede naar den eersten uitzendt.

De vraag kan echter ook gesteld worden, of de vrije uitbreiding van straling omkeerbaar is volgens de eerste opvatting. Daarbij zullen wij moeten nagaan: 1^e of het steeds in onze macht staat het proces in tegengestelden zin te doen verloopen; 2^e of het tegengestelde proces »door toeval'' even waarschijnlijk zal tot stand komen.

1^e. Dat een willekeurige omkeering van een stralings-

proces niet mogelijk is, is gemakkelijk in te zien. Zelfs zoo wij een volmaakt spiegelenden bol konden gebruiken, en daarmede een kleinen stralenden bol omgeven, zou het in strengen zin omgekeerde proces niet tot stand komen. Alle stralen toch zouden niet normaal op het bolopper- vlak vallen, en dus niet volgens den afgelegden weg worden teruggekaatst. De stralen van een molecuul af- komstig zouden niet weer op datzelfde molecuul conver- geeren, maar ergens anders door een brandpunt gaan, op een plaats, waar op dat oogenblik misschien juist geen molecuul aanwezig is. Geheel hetzelfde proces in tegen- gestelden zin verkrijgen wij op die wijze dus niet.

2e. De door een molecuul uitgezonden energie vertoont een symmetrie rondom dat molecuul. Omgeeft men een stralenden bol door een hollen spiegel, of een hol lichaam van dezelfde temperatuur, dan zal er op ieder molecuul wel gemiddeld dezelfde energie vallen, als die het uit- straalt, daar er temperatuurevenwicht bestaat, maar die symmetrie rondom het molecuul zal bij de opvallende straling ontbreken. De opvallende straling is dus niet in alle opzichten te beschouwen als het omgekeerde proces van de uitgezonden straling.

Streng opgevat meen ik dus het proces der vrije uit- breiding van straling voor onomkeerbaar te moeten houden.

HOOFDSTUK IV.

Wet der verdeeling der electrische krachten.

Omtrent den aard van radieerende moleculen staan hoofdzakelijk twee voorstellingen tegenover elkander. De eerste is, dat een lichtbron een periodieke beweging heeft, die tot min of meer regelmatige vibraties in den ether aanleiding geeft. De tweede voorstelling is, dat de moleculen geheel onregelmatige etherverstoringen zullen teweeg brengen, die slechts door de toestellen, met behulp waarvan wij waarnemen, een schijn van periodiciteit verkrijgen. Misschien zijn deze onderstellingen beide gedeeltelijk waar, en zal bij sommige lichtbronnen de regelmatige, bij andere de onregelmatige bewegingswijze meer op den voorgrond treden. Daar mijne beschouwingen het eenvoudigst zullen worden voor een gas, en men daarvoor het meest geneigd is aan regelmatige vibraties in de moleculen te denken, heb ik de eerste voorstellingswijze gekozen; en dat wel in zeer vereenvoudigde veronderstellingen, in de hoop, dat deze zich laten uitbreiden voor de processen, zooals die werkelijk in de natuur voorkomen. Ik denk mij namelijk in de ruimte verspreid een groot aantal moleculen, die ik denk te vibreeren, alle met volkomen dezelfde periode. Hierbij zie ik van de verandering der periode door het Doppler-effekt af. Ik denk, dat voor

die moleculen trillingen in de richting der x, y en z-as gemiddeld even sterk vertegenwoordigd zijn, terwijl ook alle phasen even waarschijnlijk zijn.

Deze onderstellingen zijn voldoende om iets over de verdeeling der krachten te vinden, zonder dat wij er ons over uitlaten of alle moleculen dezelfde amplitude hebben of niet; en zoo niet, hoe dan de verdeeling der amplitudines zal zijn.

Beschouwen wij nu een volumenelement $d\tau$, dat klein is vergeleken bij meetbare grootheden, maar nog groot genoeg, dat het veel moleculen bevat, dan zal de werking daarvan op eenigen afstand alleen bepaald worden door zijn electrisch moment en de wijze, waarop dat verandert, en niet door de wijze, waarop dat moment over het element is verdeeld.

Hadden de momenten der moleculen nu de waarschijnlijkste verdeeling, d. w. z. waren alle richtingen en phasen volkomen even sterk vertegenwoordigd, dan was voortdurend het moment 0 en had er geen radiatie plaats. De waarschijnlijkste verdeeling is echter zelf zeer onwaarlijk en in het algemeen zal er eene afwijking bestaan. Die afwijking nu is de oorzaak der radiatie. Nemen wij aan, dat er n moleculen in de volumeneenheid bevat zijn. Stellen wij de componenten der vibraties daarvan voor door:

$$a_x = a_{x1} \cos. \frac{2\pi t}{T} + a_{x2} \sin. \frac{2\pi t}{T}$$

$$a_y = a_{y1} \cos. \frac{2\pi t}{T} + a_{y2} \sin. \frac{2\pi t}{T} \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$a_z = a_{z1} \cos. \frac{2\pi t}{T} + a_{z2} \sin. \frac{2\pi t}{T}$$

en noemen wij het aantal moleculen per volumeneenheid, waarvan de amplitudines begrepen zijn tusschen de grenzen:

a_{x1}, a_{x2}, a_{y1}, a_{y2}, a_{z1} en a_{z2} en
$a_{x1} + da_{x1}$, $a_{x2} + da_{x2}$, $a_{y1} + da_{y1}$, $a_{y2} + da_{y2}$, $a_{z1} + da_{z1}$ en $a_{z2} + da_{z2}$,
$F(a_{x1}\, a_{x2}\, a_{y1}\, a_{y2}\, a_{z1}\, a_{z2})\, da_{x1}\, da_{x2}\, da_{y1}\, da_{y2}\, da_{z1}\, da_{z2}$ of $Fd\omega$.

De groep, waarvan de amplitudines dezelfde waarden, maar alle het tegengestelde teeken hebben, zal ongeveer even talrijk zijn. Die twee groepen bevatten samen dus $\pm 2\, Fd\omega$ moleculen. Heerschte er nu de waarschijnlijkste verdeeling, dan zouden die groepen volkomen even talrijk zijn en samen een moment 0 opleveren.

Hebben wij een gebeurtenis, die in twee richtingen kan uitvallen, terwijl de kans op de eene richting is p en die op de andere is q (waarin $p + q = 1$) en komt die gebeurtenis een zeer groot aantal (n) malen voor, dan leert de kansrekening, dat de kans, dat van die n gebeurtenissen het aantal, dat in den eenen zin uitvalt ligt tusschen $np + \nu$ en $np + \nu + d\nu$ wordt voorgesteld door

$$\frac{1}{C\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\nu^2}{C^2}} d\nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Hierin is C gelijk aan $\sqrt{2npq}$ en wordt modulus genoemd.

Passen wij dit toe op de $2Fd\omega d\tau$ moleculen, dan is $p = q = \frac{1}{2}$. De kans, dat de afwijking, die de eene groep van de waarschijnlijkste waarde vertoont, ligt tusschen ν en $\nu + d\nu$, is dan:

$$\frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} e^{-\frac{\nu^2}{\beta^2}} d\nu$$

waarin

$$\beta = \sqrt{. F\, d\omega\, d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Heeft van de 2 $F d\omega$ moleculen de eene groep een afwijking van $+ \nu$, zoodat zij $F d\omega + \nu$ bedraagt, dan heeft de andere een afwijking $-\nu$ en bedraagt dus $F d\omega - \nu$. Het verschil van de beide groepen is dan $2\,\nu$ en de bijdrage, die zij tot het moment van het volumen-element leveren is $[2\, \nu a_x]$.

Stellen wij nu

$$[2\, \nu\, a_{x\mathrm{I}} = m_{x\mathrm{I}}]$$

waarin de vierkante haakjes aanduiden, dat tevens een overeenkomstige uitdrukking voor de y en de z-component, en voor de coëfficiënten van $sin\ \dfrac{2\pi t}{T}$ bedoeld wordt. Dan is de kans, dat de twee beschouwde groepen tot het moment van het volumenelement een bijdrage leveren, waarvan de amplitudines liggen tusschen

$$[m_{x\mathrm{I}}] \text{ en } [m_{x\mathrm{I}} + dm_{x\mathrm{I}}]$$

voor te stellen door:

$$\frac{1}{\gamma\sqrt{\pi}} e^{-\frac{m_{x\mathrm{I}}^2}{\gamma^2}} dm_{x\mathrm{I}}$$

waarin

$$\gamma = 2\, a_{x1}\, \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Nu gaan wij zoeken de kans, dat het totale moment M van het volumenelement d. w. z. de som van de bijdragen der afzonderlijk beschouwde molecuulgroepen, amplitudines heeft, die liggen tusschen

$$[M_{x1}] \text{ en } [M_{x1} + dM_{x1}]$$

Volgens de kansrekening wordt voor zoo'n som de kans weder voorgesteld door een functie van denzelfden vorm als voor de afzonderlijke termen, terwijl de modulus de wortel uit de som der quadraten is.

Dus, als wij dien modulus door δ voorstellen, hebben wij:

$$\delta = \sqrt{\tfrac{1}{2}\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int\!\!\int 4\, a_{x1}^{2}\, F\, d\,\omega\, d\,\imath} \quad . \quad . \quad (5)$$

Wanneer wij de integralen tusschen de grenzen $-\infty$ en $+\infty$ nemen, moet de factor $\frac{1}{2}$ hierbij, omdat wij slechts de helft van alle groepen moeten nemen; nemen wij één groep met bepaalde amplitudines, dan is die met gelijke doch tegengestelde amplitudines reeds vanzelf in rekening gebracht.

Voor de andere grootheden M_{x2} M_{y1}, M_{y2}, M_{z1} en M_{z2} geldt natuurlijk dezelfde formule. Nu moeten wij nog bewijzen, dat de kansen voor deze grootheden onafhankelijk van elkaar zijn. Hiertoe zetten wij uit een punt O vec-

toren uit, die tot componenten de grootheden M_{x1}, M_{y1} en M_{z1} hebben. Langs de assen is dan de dichtheid der eindpunten dezer vectoren dezelfde als bij de MAXWELL'sche snelheidsverdeeling. Ging nu met een groote M_{x1} ook waarschijnlijk een groote M_{y1} gepaard, dan zou de verdeeling in de ruimte verder niet die van MAXWELL zijn. De keuze der assen is echter volkomen willekeurig, en de verdeeling langs iedere lijn door O moet dus dezelfde zijn als langs de x-as. Hieruit volgt, dat de verdeeling inderdaad dezelfde is, als die MAXWELL voor de snelheden vond d. w. z. dat de kansen der grootheden M_{x1}, M_{y1} en M_{z1} onafhankelijk van elkaar zijn.

Op overeenkomstige wijze is de onafhankelijkheid aan te toonen voor M_{x1} en M_{x2}, M_{y1} en M_{y2}, M_{z1} en M_{z2}.

Stellen wij het gemiddelde der quadraten van alle grootheden a_{x1} voor door $\overline{a_{x1}^2}$ dan is:

$$\delta = \sqrt{2n} . \sqrt{\overline{a_{x1}^2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

en

$$\overline{M_{x1}^2} = n \, \overline{a_{x1}^2}$$

De electrische en de magnetische krachten van de ethervibraties, door het elementje uitgezonden, zijn evenredig met M_{x1}. De uitgezonden energie is dus evenredig met $\overline{M_{x1}^2}$. Die energie blijkt gemiddeld dus de som te zijn van de energiehoeveelheden, die ieder molecuul zou uitzenden, als het alleen in de ruimte was.

Gaan wij nu na hoe de verdeeling der electrische en magnetische krachten zal zijn, waarvan wij de componenten voorstellen door

$$
\left.\begin{aligned}
f &= f_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}\\
g &= g_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + g_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}\\
h &= h_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + h_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}\\
L &= L_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + L_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}\\
M &= M_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + M_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}\\
N &= N_1 \cos.\frac{2\pi t}{T} + N_2 \sin.\frac{2\pi t}{T}
\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (7)
$$

Daartoe passen wij de volgende formules toe[1])

$$
f = -V^2 \left\{ \frac{\partial^2 \chi_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \chi_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \chi_z}{\partial x \partial z} \right\} + \frac{\partial^2 \chi_x}{\partial t^2} \quad . . (8)
$$

en

$$
L = 4\pi V^2 \left\{ \frac{\partial^2 \chi_y}{\partial z \partial t} - \frac{\partial^2 \chi_z}{\partial y \partial t} \right\} \quad \ldots \ldots (9)
$$

terwijl:

$$
\begin{aligned}
\chi_x &= -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{M_x}{r}\, d\tau,\\
\chi_y &= -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{M_y}{r}\, d\tau,\\
\chi_z &= -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{M_z}{r}\, d\tau \quad \ldots . (10)
\end{aligned}
$$

[1]) Lorentz Arch. Néerl. XXV 5. 1892 pag. 429.

waarin M voorstelt het moment van een ruimte-element op het oogenblik $t - \frac{r}{V}$ zoodat:

$$\chi_x = -\frac{1}{4\pi V^2}\int \frac{1}{r}\left\{ M_{x1} \cos.\left(t - \frac{r}{V}\right) + \right.$$

$$\left. + M_{x2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} d\tau$$

en

$$f = \frac{1}{4\pi}\int \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\frac{1}{r}\left\{ M_{x1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} + \right.$$

$$+ \frac{\partial^2}{\partial x \partial y}\frac{1}{r}\left\{ M_{y1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{y2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} +$$

$$+ \frac{\partial^2}{\partial x \partial z}\frac{1}{r}\left\{ M_{z1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\} -$$

$$\left. - \frac{1}{V^2}\frac{\partial_2}{\partial t^2}\frac{1}{r}\left\{ M_{x1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right)\right\}\right] d\tau \qquad (11)$$

Hierbij is de invloed der absorptie verwaarloosd. Bij een volledige theorie zou die moeten berekend worden door na te gaan welken invloed de trilling van elk molecuul door de straling van elk ander molecuul ondervindt. Daarbij is het noodzakelijk den invloed der demping, die de vibreerende moleculen ondervinden en den geheel onbekenden invloed der botsingen, in aanmerking te nemen. Hier wil ik mij er toe bepalen aan te nemen, dat de evenwichts-

verstoringen, als zij zich over de lengteëenheid hebben voortgeplant, tot $e^{-\mu}$ van hun oorspronkelijk bedrag zijn teruggebracht. Dan moet in de uitdrukking voor f iedere term onder het integraalteeken met $e^{-\mu r}$ vermenigvuldigd worden.

Voor punten, waarvoor r groot is in vergelijking van de golflengte, mag men voor f schrijven bij benadering:

$$f = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{2\pi}{TV}\right)^2 \int \frac{e^{-\mu r}}{r} \left[\left\{ M_{x1} \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + \right.\right.$$

$$\left. + M_{x2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \right\} \frac{x^2}{r^2} +$$

$$+ \left\{ M_{y1} \cos. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{y2} \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \right\} \frac{xy}{r^2} +$$

$$+ \left\{ M_{z1} \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{z2} \sin. \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \right\} \frac{xz}{r^2} +$$

$$\left. - \left\{ M_{x1} \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) + M_{x2} \sin \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{r}{V}\right) \right\} \right] d\tau \quad . \quad (12).$$

Gaan wij dit weer schrijven in den vorm:

$$f = f_1 \cos. \frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin \frac{2\pi t}{T}$$

dan vinden wij, als wij het product TV, dat de golflengte voorstelt, door λ vervangen, voor f_1 de volgende formule:

$$f_1 = -\frac{\pi}{\lambda^2}\int \frac{e^{-\mu r}}{r}\, d\tau$$

$$\left[M_{x1}\left(\frac{x^2}{r^2} - 1\right) cos.\, 2\pi\frac{r}{\lambda} - M_{x2}\left(\frac{x^2}{r^2} - 1\right) sin.\, 2\pi\frac{r}{\lambda} + \right.$$

$$+ M_{y1}\frac{xy}{r^2} cos.\, 2\pi\frac{r}{\lambda} - M_{y2}\frac{xy}{r^2} sin.\, 2\pi\frac{r}{\lambda} +$$

$$\left. + M_{z1}\frac{xz}{r^2} cos.\, 2\pi\frac{r}{\lambda} - M_{z2}\frac{xz}{r^2} sin.\, 2\pi\frac{r}{\lambda}\right] \quad . \; . \; (13).$$

Wij vinden f_1 dus als een integraal, d. w. z. als een som van een groot aantal termen, die de eigenschap hebben, dat voor ieder de kans, dat zijn waarde tusschen de bepaalde grenzen ligt, wordt voorgesteld door een functie van den vorm van vergelijking (2), terwijl die kansen voor de verschillende termen onafhankelijk van elkaar zijn. De kans voor f_1 wordt dus weder door een functie van denzelfden vorm voorgesteld, waarbij wij den modulus door ε_x zullen voorstellen.

ε_x is de wortel uit de som der quadraten der moduli, die behooren bij de kansen voor de afzonderlijke termen. Om e_x te vinden moeten wij dus in f_1 de grootheden M_{x1}, M_{x2} enz. door de bijbehoorende moduli δ vervangen, vervolgens alle termen afzonderlijk tot het quadraat verheffen, integreeren, en ten slotte den wortel van de zoo verkregen integraal nemen. Op deze wijze vinden wij voor ε_x de volgende formule;

$$\varepsilon_x = \frac{\pi}{\lambda^2}\,\delta\,\sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\,d\tau\left[\left(\frac{x^2}{r^2}-1\right)^2\right.}$$

$$\left(\cos.^2 2\pi\frac{r}{\lambda}+\sin.^2 2\pi\frac{r}{\lambda}\right)+$$

$$+\frac{x^2y^2}{r^4}\left(\cos^2 2\pi\frac{r}{\lambda}+\sin.^2 2\pi\frac{r}{\lambda}\right)+$$

$$\left.+\frac{x^2z^2}{r^4}\left(\cos.^2 2\pi\frac{r}{\lambda}+\sin.^2 2\pi\frac{r}{\lambda}\right)\right]$$

$$\varepsilon_x = \frac{\pi}{\lambda^2}\,\delta\,\sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\,\frac{y^2+z^2}{r^2}\,d\tau} \quad . \; . \; . \; (14a).$$

De modulus voor de kans van f_2 zal klaarblijkelijk dezelfde waarde hebben. Voor de moduli der kansen van g_1 en g_2, en van h_1 en h_2 vinden wij respectievelijk:

$$\varepsilon_y = \frac{\pi}{\lambda^2}\,\delta\,\sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\,\frac{z^2+x^2}{r^2}\,d\tau} \quad . \; . \; . \; (14b)$$

$$\varepsilon_z = \frac{\pi}{\lambda^2}\,\delta\,\sqrt{\int \frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\,\frac{x^2+y^2}{r^2}\,d\tau} \quad . \; . \; . \; (14c)$$

Evenzoo vindt men voor L:

$$L = -\int e^{-\mu 2r}\left[\frac{\partial^2}{\partial y\,\partial t}\,\frac{1}{r}\left\{M_{z1}\cos.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)+\right.\right.$$

$$\left.+M_{z2}\sin.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)\right\}-$$

$$\left.-\frac{\partial^2}{\partial z\,\partial t}\,\frac{1}{r}\left\{M_{y1}\cos\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)+M_{y2}\sin.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)\right\}\right]d\tau \quad . \; (15)$$

of bij benadering:

$$L = -\frac{2\pi}{T}\frac{2\pi}{TV}\int\frac{e^{-\mu r}}{r}\left[\frac{y}{r}\left\{M_{z1}\cos.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)+\right.\right.$$

$$\left.+M_{z2}\sin.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)\right\} -$$

$$\left.-\frac{z}{r}\left\{M_{y1}\cos.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{T}\right)+M_{y2}\sin.\frac{2\pi}{T}\left(t-\frac{r}{V}\right)\right\}\right]dr \quad . \; . \; (16)$$

en bij benadering voor den modulus van de bijbehoorende kans:

$$\eta_x = \frac{4\pi^2 V}{\lambda^2}\delta\sqrt{\int\frac{e^{-2\mu r}}{r^2}\frac{y^2+z^2}{r^2}dr} \quad . \; . \; . \; (17)$$

De uitdrukkingen

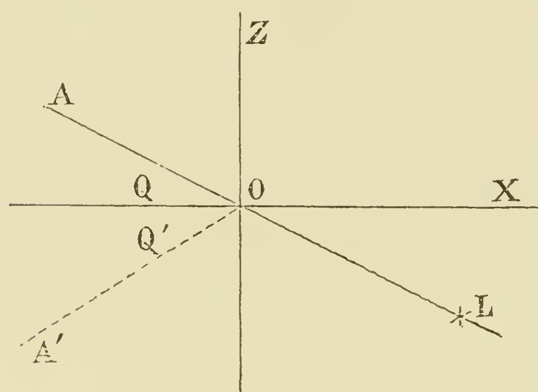
$$\frac{1}{\varepsilon_x\sqrt{\pi}}e^{-\frac{f_1^2}{\varepsilon^2_x}}df_1 \quad \text{en} \quad \frac{1}{\eta_x\sqrt{\pi}}e^{-\frac{L_1^2}{\eta^2_x}}dL_1$$

enz. stellen voor de grootte van het totale gebied per volumen-éénheid, waarbinnen de grootheden f_1, h_1 enz. waarden hebben, die binnen de bepaalde grenzen liggen, zonder dat daardoor nog iets bepaald is van de wijze, waarop dat totale gebied over de volumen-éénheid verspreid zal zijn, of het uit verschillende grootere of kleinere gebieden zal zijn samengesteld, en hoe de meest waarschijnlijke gedaante van die gebieden zal zijn.

Bij de afleiding van deze formules is aangenomen, dat wij volumenelementen konden kiezen, die klein waren, vergeleken bij de golflengte en bij r en toch nog groot genoeg om veel moleculen te bevatten. Of ook te midden

van een stralend medium de kans voor f_1 door een functie van den vorm (2) wordt voorgesteld, zullen wij voor het oogenblik in het midden laten, en de beteekenis van de vergelijkingen (14) en (17) nagaan, die zullen gelden voor punten buiten de stralingsbron en dus de wijze van voortplanting van het licht zullen bepalen.

Wij moeten hierbij in aanmerking nemen, dat de kansen voor de verschillende grootheden niet onafhankelijk van elkaar zijn. Is bij voorbeeld f gegeven, dan geeft vergelijking (12) een voorwaarde waaraan de grootheden M moeten voldoen, en dat heeft weer invloed op de waarde van g en h.



Denken wij ons bij voorbeeld een scherm $Z\,O\,Y$, loodrecht op het vlak van teekening $X\,O\,Z$ met een zéér kleine opening in O.

L is een lichtbron, waarvan het middelpunt in het vlak $X\,O\,Z$ ligt. Wij denken die lichtbron zóó klein, dat wij voor ieder punt ervan mogen stellen:

$$x = x_1\,,\; y = o\,,\; z = z_1$$

De vergelijkingen (12, a) en (12, c) geven nu voor f en h in het punt O:

$$f = -\frac{\pi}{\lambda^2}\frac{e^{-\mu r}}{r}\left[-\frac{z_1^2}{r^2}\int M_x\,dr + \frac{x_1\,z_1}{r^2}\int M_z\,dr\right]$$

$$h = -\frac{\pi}{\lambda^2}\frac{e^{-\mu r}}{r}\left[+\frac{x_1 z_1}{r^2}\int M_x\, d\tau - \frac{x_1^2}{r^2}\int M_z\, d\tau\right]$$

Door deze twee vergelijkingen op elkaar te deelen vinden wij:

$$\frac{f}{h} = -\frac{z_1}{x_1} = \text{constant.}$$

Wij zien dus, dat f en h geheel door elkaar bepaald zijn, en wel zoo, dat in O de electrische verschuiving steeds loodrecht op $L\,O$ komt te staan, en de straling zich dus verder langs $O\,A$ voortplant. Hadden wij uit de vergelijkingen (14, a) en (14, c) alleen afgeleid, dat e_x en e_z de verhouding $-\frac{z}{x}$ hebben, zonder op de afhankelijkheid der kansen te letten, dan zouden wij bij een gegeven waarde van f een waarde $+h$ en $-h$ even waarschijnlijk hebben geacht en dus gevonden hebben, dat een voortplanting langs $O\,A^1$ even goed kon plaats hebben als langs $O\,A$.

Hadden wij de lichtbron een zekere uitgebreidheid toegekend, dan zouden wij gevonden hebben, dat de kansen voor f en h niet onafhankelijk waren, zonder elkaar daarom nog geheel te bepalen.

Zonder verder op deze quaestie in te gaan, en te bepalen, hoe de onderlinge onafhankelijkheid van de kansen der grootheden f, g, h, L, M, N, in de verschillende gevallen zal zijn, meen ik aangetoond te hebben, hoe de regelmatige wetten voor de rechtlijnige voortplanting en de buiging van het licht verklaard kunnen worden uit de onregelmatig verdeelde beweging der afzonderlijke moleculen.

Zoo wij den toestand willen bepalen voor een punt, temidden van het stralende medium gelegen, zoodat wij de geheele ruimte, waarvan de straling afkomstig is, niet kunnen indeelen in volumenelementen, die klein zijn ten opzichte van r en toch nog een groot aantal moleculen bevatten, is een afzonderlijk onderzoek noodig om na te gaan, of wij voor de kans van f_1 nog een functie van den vorm (2) zullen vinden. Waarschijnlijk zou zulk een onderzoek in het algemeen een negatief antwoord opleveren en aantoonen, dat de verdeeling der electrische krachten niet onafhankelijk is van de wijze, waarop de vibraties over de moleculen zijn verdeeld. Nemen wij echter aan, dat ook de verdeeling der vibraties over de moleculen door formule (2) wordt voorgesteld, dan zullen waarschijnlijk ook de electrische en de magnetische krachten die verdeeling hebben.

Omgekeerd zal in het volgende hoofdstuk blijken, dat de terugwerking der stralingskrachten op de moleculen zal tengevolge hebben, dat, zoo de verdeeling der krachten door formule (2) wordt voorgesteld, ook de vibraties der moleculen een dergelijke verdeeling zouden verkrijgen, die echter weer door de botsingen en de verplaatsing der moleculen kan gestoord worden.

De grootheden, waardoor wij tot nu toe den toestand van het medium hebben trachten te bepalen, zijn de volgende:

a. De periode, waarmede wij ieder punt ondersteld hebben te bewegen.

b. De parameters ε en η behoorende bij de kansen der amplitudines f_1 enz. en L_1 enz.

Hiertegen is misschien in te brengen, dat de periode een grootheid is, die zijn bestaan slechts openbaart, wanneer wij een systeem eenige vibraties laten uitvoeren, zoodat ik mij schuldig maak aan de fout, die ik Planck verweten heb, niet met grootheden te werken, die den toestand op een enkel oogenblik bepalen.

Geheel gerechtvaardigd zou een dergelijk verwijt niet zijn: is de toestand van den ether op een enkel oogenblik geheel gegeven, dan volgt daaruit tevens met welke periode hij zal gaan trillen, en omgekeerd kan de periode gegeven zijn om den toestand op een enkel oogenblik te helpen bepalen.

Denken wij ons bijvoorbeeld gegeven, dat op een zeker punt P f_1 en N_1 een bepaalde waarde hebben, terwijl f_2, g_1, g_2, h_1, h_2, L_1, L_2, M_1, M_2, en N_2 alle nul zijn, zoodat de electrische trilling voorgesteld wordt door $f = f_1 \cos \frac{2\pi t}{T}$, dan kunnen wij uit het feit, dat bovendien nog gegeven is, dat het systeem met een periode T trilt, afleiden, dat een afstand dy verder de electrische trilling bij benadering voorgesteld zal worden door

$$f = f_1 \cos \frac{2\pi}{T} \left(t - \frac{dy}{V} \right)$$

of

$$f = f_1 \cos \frac{2\pi\, dy}{TV} \cos \frac{2\pi t}{T} + f_1 \sin \frac{2\pi\, dy}{TV} \sin \frac{2\pi t}{T}$$

de grootheid f_1 dus bij benadering de waarde $f_1 \cos \frac{2\,\pi\, dy}{VT}$ en f_2 bij benadering de waarde $f_1 \sin. \frac{2\,\pi\, dy}{VT}$ zal bezitten.

Ofschoon de gebruikte wijze om den toestand van het medium te bepalen zich wel het best voor berekeningen leent, daar het niet gelukt is, de vergelijkingen van MAXWELL, die de voortplanting van straling bepalen, op te lossen, anders dan voor regelmatig periodieke bewegingen, wil ik er op wijzen, dat het mogelijk is, geheel andere grootheden te gebruiken om den toestand te bepalen.

Denken wij ons bijvoorbeeld een ledige ruimte, geheel ingesloten door wanden, die in temperatuurevenwicht verkeeren. De kansen voor de grootheden f_1, f_2, g_1, g_2, h_1 en h_2 zijn dan geheel onafhankelijk van elkaar. Beschouwen wij nu de grootheid f, die gelijk is aan

$$f_1 \cos. 2\pi \frac{t}{T} + f_2 \sin. 2\pi \frac{t}{T},$$

en bedenken wij, dat de verdeeling van de grootheden f onafhankelijk van den tijd is, daar wij den toestand stationair denken, dan zullen wij aan de algemeenheid niets te kort doen door alleen het oogenblik $t = o$ te beschouwen. Het is dadelijk in te zien, dat:

a. De verdeeling van f dan zal gegeven worden door dezelfde functie als f_1, dus door de formule

$$\frac{1}{\varepsilon \sqrt{\pi}} e^{-\frac{f^2}{\varepsilon^2}} df$$

b. De verdeeling der grootheden $\frac{df}{dt}$ zal gegeven worden door een functie van denzelfden vorm, waarbij de modulus echter $\frac{2\pi}{T}\varepsilon$ bedraagt. De kans voor $\frac{df}{dt}$ is geheel onafhankelijk van de waarde van f.

c. De verdeeling der grootheden $\frac{d^2f}{dt^2}$ is geheel dezelfde als die van f, zoodat op ieder punt $\frac{d^2f}{dt^2} = -\frac{4\pi^2}{T^2} f$. De kans voor $\frac{d^2f}{dt^2}$ is dus geheel bepaald door de waarde van f.

Voor het gegeven *c* moeten wij echter opmerken, dat het slechts bij benadering zal gelden. Het zou namelijk dàn volkomen vervuld zijn, als de beweging volkomen periodiek was, d. w. z. als de beweging geheel uit constante staande golven bestond. Daar $\frac{df_1}{dt}$ en $\frac{df_2}{dt}$ altijd nog een zekere waarde zullen hebben, zal het gegeven *c* slechts bij benadering vervuld zijn, en die benadering zal dichter bij de waarheid zijn, naarmate de snelheden, die een gevolg zijn der trillingen (van de snel veranderde coördinaten) grooter zijn vergeleken bij de snelheden, die ontstaan door de verandering der amplitudines (van de langzaam veranderde coördinaten.)

Geeft men nu op soortgelijke wijze de verdeeling der magnetische krachten, dan kan men door de toepassing der Maxwell'sche vergelijkingen inzien, dat het gegeven zijn van de flucties der krachten er toe bijdraagt, om de verdeeling in de ruimte van de krachten zelve beter te doen kennen.

Dat het noodig is het gegeven *c* afzonderlijk te vermelden kan daaruit blijken, dat het mogelijk is een beweging samen te stellen, die aan de gegevens *a* en *b* voldoet, zonder aan *c* te voldoen.

Denken wij ons namelijk, in plaats van de beweging met periode T, twee verschillende bewegingen gesuperponeerd met perioden T' en T'', dan zullen de electrische

verschuivingen, die daardoor ontstaan, weder gegeven worden door een functie van den vorm (2) met een modulus $\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$. Ook de grootheden $\frac{df}{dt}$, die door die superpositie ontstaan zullen door een functie van denzelfden vorm worden voorgesteld met een modulus

$$\sqrt{\frac{4\,\pi^2}{T'^2}\,\varepsilon'^2 + \frac{4\,\pi^2}{T''^2}\,\varepsilon''^2}.$$

Stellen wij nu:

$$\varepsilon^2 = \varepsilon'^2 + \varepsilon''^2$$

en

$$\frac{\varepsilon^2}{T^2} = \frac{\varepsilon'^2}{T'^2} + \frac{\varepsilon''^2}{T''^2},$$

dan zal de beweging aan de gegevens a en b voldoen. Bij de beweging met periode T echter weten wij, dat, als f een bepaalde waarde f_0 heeft, steeds geldt: $\frac{d^2f}{dt^2} = -\frac{4\,\pi^2}{T^2} f_0$ Bij de samengestelde beweging daarentegen is f_0 samengesteld uit f' en f'', en dus

$$\frac{d^2f}{dt^2} = -4\,\pi^2 \left(\frac{f'}{T'^2} + \frac{f''}{T''^2}\right)$$

waarin $f'' = f_0 - f'$. Opdat dus $\frac{d^2f}{dt^2}$ een gewenschte waarde $\left(\frac{df^2}{dt^2}\right)_0$ verkrijgt, moet f' een waarde f'_0 hebben, bepaald door de vergelijking:

$$\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0 = -4\pi^2\left(\frac{f'_0}{T'^2} - \frac{f_0 - f'_0}{T''^2}\right) \quad . \; . \; . \; (A)$$

terwijl f'' de waarde $f''_0 = f_0 - f'_0$ moet hebben. Daar de kans, dat f' de waarde f'_0 heeft, en die, dat f'' de waarde f''_0 heeft, onafhankelijk van elkaar zijn, zal de kans op $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ voorgesteld worden door het product van die twee kansen, d. w. z. door de formule:

$$\frac{1}{\varepsilon' \, \varepsilon'' \, \pi} \, e^{-\left(\frac{f'_0}{\varepsilon'}\right)^2 - \left(\frac{f_0 - f'_0}{\varepsilon''}\right)^2} df_0 \, df'_0 . \quad . \; . \; . \; (B)$$

Elimineeren wij uit vergelijking (A) en (B) de grootheid f'_0, dan hebben wij in f'_0 en $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ uitgedrukt de grootte van het gebied per volumenéénheid, waarbinnen de waarden f_0 en $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ heerschen. Wil men vooraf aannemen, dat f de waarde f_0 heeft, en dan nagaan, welk gedeelte van het gebied, waarvoor dat geldt, buitendien nog de waarde $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ vertoont, dan moeten wij vergelijking (B) nog door $\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} \, e^{-\frac{f_0^2}{\varepsilon^2}} df_0$ deelen.

Denkt men in een ruimte straling, die uit nog meer verschillende golflengten is samengesteld, dan zal men weer andere functies krijgen, die den samenhang tusschen de kans van $\frac{d^2f}{dt^2}$ en van f aangeven. Omgekeerd zal het gegeven zijn van dien samenhang (waarbij het misschien

noodig zal zijn ook nog $\frac{d^3f}{dt^3}$, enz. in aanmerking te nemen) een middel kunnen zijn om de samenstelling van licht aan te geven.

En zoo zou de analyse van een continu spectrum met behulp van de integralen van Fourier (waarbij de physische beteekenis van iederen term afzonderlijk niet zoo heel duidelijk is) zoo al niet wat practische berekeningen, dan toch wat de theoretische beteekenis aangaat, kunnen vervangen worden door een meer concrete wijze om de eigenschappen van het licht te geven. Men zou namelijk den aard van de straling, die zekere ruimte vult geheel kunnen bepalen door de grootte van het gebied op te geven, waarbinnen de grootheid f een waarde heeft tusschen f_0 en $f_0 = df_0$, en door de grootte van het gedeelte van dat gebied, waarbinnen bovendien de grootheid $\frac{d^2f}{dt^2}$ tusschen de grenzen $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ en $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0 + d\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ ligt, wat dan natuurlijk gegeven moet zijn, voor alle waarden van f_0 en $\left(\frac{d^2f}{dt^2}\right)_0$ en ook voor de grootheden g, h, L, M en N.

HOOFDSTUK V.

Verdeeling der vibraties der moleculen.

In het tweede deel van zijn »Vorlesungen über gastheorie" behandelt Boltzmann de verdeeling der intramoleculaire energie over de verschillende moleculen. Hij vindt dat de kans, dat een molecuul tot zekere groep behoort, wordt voorgesteld door

$$A_1 e^{\;2hE_1} dp_1\, dp_2 \,.\,.\,.\, dp_\mu\, dq_1\, dq_2 \,.\,.\,.\, dq_\mu$$

Hierin zijn A_1 en h constanten, E_1 de energie van de intramoleculaire beweging, $p_1 \,.\,.\,.\, p_\mu$ de coördinaten, welke die beweging bepalen en $q_1 \,.\,.\,.\, q_\mu$ de bij die coördinaten behoorende bewegingsmomenten.

Hieruit zou volgen, dat de kans, dat de amplitude a_{x1} van de trilling van een molecuul binnen bepaalde grenzen ligt, wordt voorgesteld door

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{a_{x_1}^2}{\alpha^2}} da_{x1}$$

Wij kunnen deze uitkomst echter niet zonder nader bewijs overnemen. De beweging, die wij beschouwen, en

die de oorzaak der straling is, is noodzakelijk gedempt, zoodat een molecuul tusschen twee botsingen een gedeelte van zijn intramoleculaire energie heeft verloren ; ook heeft het molecuul energie uit het veld geabsorbeerd. Voor een dergelijke beweging is het bewijs van BOLTZMANN niet meer geldig.

Om de verdeeling der amplitudines te vinden zullen wij twee oorzaken van verandering in aanmerking moeten nemen : de botsingen en de electrische krachten.

Ik zal beginnen met den invloed der electrische krachten na te gaan, om vervolgens na te gaan of de botsingen der moleculen de daardoor teweeggebrachte verdeeling zullen wijzigen. Ik zal mij hierbij een voorstelling van een molecuul maken, overeenkomende met die van LORENTZ [1]) d. w. z.

a. Ik denk ieder molecuul een geladen electron te bevatten.

b. Dat electron heeft een evenwichtsstand in het molecuul, waaruit het zich naar alle richtingen kan bewegen, en naar welke het teruggedreven wordt met een kracht, evenredig aan de uitwijking.

c. De massa van het electron is zoo gering vergeleken bij die van de rest van het molecuul, dat bij trilling

---

[1]) Arch. Néerl. XXV, 5, 1892.

Ik zal echter de elementaire electrische grootheden, waarvan zoowel de kathode-stralen, als het Zeeman-effect hebben aangetoond, dat zij een massa bezitten, die van de orde 10^{-3} is, vergeleken bij die van een materieel atoom, „electron" noemen, om het woord „ion", dat LORENTZ ervoor gebruikt, te kunnen toekennen aan de producten van electrolytische dissociatie, die anders ter vermijding van verwarring „electrolytische ionen" moeten genoemd worden. Een ion is dus volgens de nomenclatuur, die ik volg, en die o. a. ook door LARMOR gevolgd wordt, een atoom geladen met een electron.

alleen het electron mag geacht worden te bewegen.

d. Het overige deel van het molecuul is geladen tegengesteld aan de lading van het electron en wel zoodanig, dat, als het electron zich in zijn evenwichtsstand bevindt, de electrische krachten, door het electron uitgeoefend, geheel worden opgeheven door het overige deel van het molecuul. Uit deze onderstellingen volgt voor de bewegingsvergelijking van een electron [1]):

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\mathfrak{f}(x - x_1) + \frac{8}{3}\pi V^2 \frac{d^2x}{dt^2}\int \varrho^0 \omega\, dr +$$

$$+ \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\frac{d^3x}{dt^3} + 4\pi V^2 e f + e\left(\frac{dy}{dt} N - \frac{dz}{dt} M\right). \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Hierin stelt m voor de massa van het electron, $\mathfrak{f}$ een constante factor, x de coördinaat van het electron, x_1 die van den evenwichtsstand van het electron, e de electrische lading.

De term $-\mathfrak{f}(x - x_1)$ is te wijten aan het feit dat een electron een evenwichtsstand heeft, waarheen het terug wordt getrokken. De tweede en derde term van het rechter lid geven den invloed aan van de electrische krachten door het molecuul zelf uitgeoefend. De tweede term kan met het minteeken naar het linker lid overgebracht worden; hij blijkt dan een schijnbare verandering van de massa van het electron te geven. Wij kunnen dus van

[1]) Lorentz, loc. cit. vergelijking I § 90 in verband met vergelijking 111 en 112. De waarde van vergelijking 111 is echter gewijzigd; er is n. l. slechts $\frac{2}{3}$ van die waarde genomen. Zie hierover: Versl. Kon. Ak. v. W., Mei 1900, Pag. 53.

dezen term afzien en door m de zoo gewijzigde massa van het electron verstaan. De derde term is steeds tegengesteld aan de snelheid en verklaart de demping, die een trillend deeltje ondervindt tengevolge van het feit, dat een gedeelte der energie in de ruimte uitgestraald wordt. De drie laatste termen bevatten de krachten door de omringende moleculen op het electron uitgeoefend. LORENTZ heeft aangetoond, dat de vierde term groot is ten opzichte van den vijfden en den zesden. Voor f zullen wij nemen de electrische kracht, zooals die is in den evenwichtsstand van het electron. De kracht $4\,\pi\, V^2\, e\, f$, die wij dan in aanmerking nemen, werkt op het electron en op de rest van het molecuul met een gelijk doch tegengesteld bedrag en heeft dus alleen invloed op de trilling van het molecuul. De krachten, die wij verwaarloozen daarentegen:

$$4\,\pi\, V^2\, e \left\{ \frac{\partial f}{\partial x}(x-x_1) + \frac{\partial f}{\partial y}(y-y_1) + \frac{\partial f}{\partial z}(z-z_1) \right\} + $$
$$+ e\left(\frac{dy}{dt} N - \frac{dz}{dt} M\right) \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

zouden ook aan het zwaartepunt van het molecuul een voortgaande beweging geven. In hoofdstuk VI zal ik op den invloed van die krachten terug komen.

Voor de uitwendige kracht f zullen wij schrijven

$$f_1 \cos \frac{2\pi t}{T} + f_2 \sin \frac{2\pi t}{T}$$

en voor f_1 en f_2 constanten nemen. Daar een molecuul feitelijk aan een alterneerende electrische kracht is onderworpen, waarvan de amplitude en de phase met den tijd

veranderen, krijgen wij op die wijze een oplossing, die slechts korten tijd met benadering zal gelden; maar die toch voldoende zal zijn om uit den toestand op een gegeven oogenblik tot dien na een korten tijd Δt te besluiten. De vergelijking, die wij moeten oplossen, reduceert zich dus tot:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \mathfrak{f}(x - x_1) + \frac{2}{3} \frac{e^2}{V} \frac{d^3 x}{dt^3} +$$

$$+ 4 \pi V^2 e \left(f_1 \cos. \frac{2 \pi t}{T} + f_2 \sin. \frac{2 \pi t}{T} \right) \quad . \; . \; . \; (20)$$

of zoo wij $a_x = e(x - x_1)$ stellen:

$$m \frac{d^2 a_x}{dt^2} = - \mathfrak{f} \, a_x + \frac{2}{3} \frac{e^2}{V} \frac{d^3 a_x}{dt^3} +$$

$$+ 4 \pi V^2 e^2 \left(f_1 \cos. \frac{2 \pi t}{T} + f_2 \sin. \frac{2 \pi t}{T} \right) \quad . \; . \; . \; (21)$$

De oplossing hiervan is:

$$a_x = \left(a'_{x1} \cos. \frac{2 \pi t}{T} + a'_{x2} \sin. \frac{2 \pi t}{T} \right) e^{-kt} +$$

$$+ b_{x1} \cos. \frac{2 \pi t}{T} + b_{x2} \sin. \frac{2 \pi t}{T} \quad . \; . \; . \; (22)$$

Door deze waarde van a_x in vergelijking (21) te substitueeren en de coëfficienten van

$$e^{-kt} \cos. \frac{2 \pi t}{T}, \quad e^{-kt} \sin. \frac{2 \pi t}{T}, \quad \cos. \frac{2 \pi t}{T} \text{ en } \sin. \frac{2 \pi t}{T}$$

afzonderlijk gelijk nul te stellen, vinden wij de volgende vier vergelijkingen:

$$a_{x1}\, m\left(\frac{4\,\pi^2}{T^2} - k^2\right) - \mathfrak{f}\, a_{x1} + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\, a_{x1}\left(-k^3 + 3k\frac{4\,\pi^2}{T^2}\right) +$$

$$+ 2\, a_{x2}\, m\, k\frac{2\,\pi}{T} + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\, a_{x1}\left[3\,k^2\frac{2\,\pi}{T} - \left(\frac{2\,\pi}{T}\right)^3\right] = 0 \;(23)$$

$$a_{x2}\, m\left(\frac{4\,\pi^2}{T^2} - k^2\right) - \mathfrak{f}\, a_{x2} + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\, a_{x2}\left(-k^3 + 3\,k\frac{4\,\pi^2}{T^2}\right) -$$

$$- 2\, a_{x1}\, m\, k\frac{2\,\pi}{T} + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\, a_{x1}\left[-3\,k^2\frac{2\,\pi}{T} + \left(\frac{2\,\pi}{T}\right)^3\right] = 0 \;(24)$$

$$b_{x1}\, m\frac{4\,\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\, b_{x1} - b_{x2}\frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\left(\frac{2\,\pi}{T}\right)^3 + 4\,\pi\, V^2 e^2 f_1 = 0 \;(25)$$

$$b_{x2}\, m\frac{4\,\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\, b_{x2} + b_{x1}\frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\left(\frac{2\,\pi}{T}\right)^3 + 4\,\pi\, V^2 e^2 f_2 = 0 \;(26)$$

Uit vergelijking (23) en (24) volgt:

$$m\left(\frac{4\,\pi^2}{T^2} - k^2\right) - \mathfrak{f} + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\left(-k^3 + 3\,k\frac{4\,\pi^2}{T^2}\right) = 0\;.\;(27)$$

$$2\, m\, k + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\left(3\,k^2 - \frac{4\,\pi^2}{T^2}\right) = 0\;.\;.\;.\;.\;(28)$$

waaruit T en k kunnen berekend worden.

a'_{x1} en a'_{x2} zijn willekeurig te kiezen constanten. De grootheden b_{x1} en b_{x2} zijn niet willekeurig, maar worden uit vergelijking (25) en (26) bepaald op:

$$b_{x1} = \frac{-4\pi V^2 e^2 \left[\left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right) f_1 + \frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^3 f_2\right]}{\left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right)^2 + \frac{2}{3}\frac{e^4}{V^2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^6} \quad (29\text{a})$$

$$b_{x2} = \frac{-4\pi V^2 e^2 \left[-\frac{2}{3}\frac{e^2}{V}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^3 f_1 + \left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right) f_2\right]}{\left(m\frac{4\pi^2}{T^2} - \mathfrak{f}\right)^2 + \frac{2}{3}\frac{e^4}{V^2}\left(\frac{2\pi}{T}\right)^6} \quad (29\text{b})$$

Wij zullen dit voorstellen door:

$$b_{x1} = p\, f_1 + q\, f_2 \qquad b_{x2} = -q\, f_1 + p\, f_2 \;.\;.\; (30)$$

De grootheid b hangt dus alleen af van den aard van het molecuul en van de toevallige waarde van de amplitude der electrische kracht op het punt, waar het zich bevindt, en niet van de toevallige waarde van de amplitude van de trilling van het molecuul.

$$b_{x1}^2 + b_{x2}^2 = (p^2 + q^2)(f_1^2 + f_2^2).$$

De amplitude van b_x is dus $\sqrt{p^2 + q^2}$ of $4\pi V^2 e^2$ maal de amplitude van f. Buitendien is de phase van b_x een constant bedrag achter bij die van f. Daar echter alle phasen gelijkelijk voorkomen, zal dat phase-verschil geen invloed op de verdeeling van b hebben, en zal die verdeeling geheel dezelfde zijn als die van f, mits men iedere f in de reden $1 : 4\pi V^2 e^2$ vergroot.

Wordt bij voorbeeld de verdeeling der grootheden f_1 voorgesteld door de functie:

$$\frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{f_1^2}{\varepsilon^2}}\, df_1$$

dan wordt die der grootheden b_{x1} voorgesteld door:

$$\frac{1}{\zeta\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{b_{x1}^2}{\zeta^2}}\, db_{x1}$$

waarin:

$$\zeta = 4\,\pi\,V^2\,e^2\,\varepsilon \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (31)$$

In het vervolg zullen wij aannemen, dat de verdeeling der elektrische krachten inderdaad door deze functie moet worden voorgesteld, en nagaan, wat wij bij deze onderstelling van de trillingen der moleculen kunnen te weten komen. Wij zouden daartoe als volgt kunnen redeneeren:

Uitgaande van zekeren initiaaltoestand zullen de moleculen hun oorspronkelijke trillingen door uitstraling geheel verliezen. De trillingen in de richting der X-as, die zij uit het veld opnemen, zijn afhankelijk van de f-component der ethertrillingen en niet van de g- en de h-component. Daar nu de f, g en h componenten onafhankelijk van elkaar zijn, kunnen de kansen van de grootheden a_x, a_y en a_z, die daardoor worden opgewekt, ook niet van elkaar afhangen, en daar alle richtingen gelijkelijk zullen voorkomen, moet de verdeeling der a's ook de MAXWELL'sche zijn. De kans, dat de grootheid a_{x1} tusschen gegeven grenzen ligt, wordt dus voorgesteld door:

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{a_{x1}^2}{\alpha^2}}\, dx_{x1}.$$

Om tot deze uitkomst te komen heeft men dus de oplossing der differentiaalvergelijking niet noodig. Op deze wijze is de toestand echter nog niet volkomen bepaald. Uit de waarde, voor a_x gevonden, blijkt, dat, als een molecuul aan een electrische golf van onveranderde intensiteit was blootgesteld, het na oneindigen tijd de amplitude b zou aangenomen hebben. Bevindt zich nu een molecuul in een gebied, waar de amplitude der electrische kracht een bepaalde waarde heeft, dan zal het reeds eenigen, zij het ook korten, tijd in een gebied geweest zijn, waar de amplitude der electrische kracht niet veel daarvan afweek. Het zal dus reeds een gedeelte van de amplitude b hebben aangenomen. De kans voor inwerking van een kracht f op een molecuul met een trilling a_x wordt dus niet eenvoudig voorgesteld door:

$$\frac{1}{\varepsilon^2\pi}\, e^{-\frac{f_1^2+f_2^2}{\varepsilon^2}}\, \frac{1}{\alpha^2\pi}\, e^{-\frac{a_{x1}^2+a_{x1}^2}{\alpha^2}}\, df_1\, df_2\, da_{x1}\, da_{x2},$$

zooals het geval zou zijn, als electrische kracht en trilling van elkaar onafhankelijk waren; want die grootheden zijn van elkaar afhankelijk.

Gold voor de kans voor de inwerking bovenstaande uitdrukking dan zou de bewegingswijze voldoen aan voorwaarden, geheel overeenkomstig met die, welke Boltzmann bij moleculaire warmtebeweging stelt, opdat die beweging »moleculair ongeordend" kan genoemd worden. Inderdaad

is de bewegingswijze hier echter moleculair geordend en wel wat ik zou willen noemen *gedeeltelijk geordend. Volstrekt geordend* zou de toestand dan zijn, als de a_{x1} geheel door de f bepaald was; b. v. als de a_{x1} overal de waarde b_{x1} aangenomen had. De bewegingswijze zal in hooger mate geordend zijn, naarmate de kans op een bepaalde waarde van a sterker geinfluenceerd wordt door de waarde van f, en dat zal weer meer het geval zijn, naarmate een molecuul aan een alterneerende electrische kracht is blootgesteld, waarvan de amplitude gemiddeld langer constant blijft d. w. z. naarmate de grootheid:

$$\left[\frac{df_1}{dt}=\frac{\partial f_1}{\partial t}+\frac{\partial f_1}{\partial x}\frac{dx}{dt}+\frac{\partial f_1}{\partial y}\frac{dy}{dt}+\frac{\partial f_1}{\partial z}\frac{dz}{dt}\right]$$

kleiner is. Hierin stelt $\frac{\partial f_1}{\partial t}$ voor de fluctie van f_1 in een stilstaand punt; $\frac{df_1}{dt}$ de totale fluctie der grootheid f_1 voor een molecuul, dat zich beweegt met een snelheid, waarvan de componenten zijn $\frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{dt}$ en $\frac{dz}{dt}$.

De wet volgens welke de beweging geordend is, heb ik echter nog niet kunnen vinden.

Op het eerste gezicht kan het misschien vreemd schijnen, dat de evenwichtstoestand, en dus de toestand van maximum-entropie een zekere ordening zou bezitten, terwijl wij bij de moleculaire warmtebeweging van een gas de volstrekte ongeordendheid als voorwaarde voor maximum-entropie beschouwen. Om deze schijnbare tegenspraak op te lossen moeten wij er op letten, dat wij hier met de werking van krachten te doen hebben. Nu weten wij,

dat de werking van uitwendige krachten, die zoo langzaam van punt tot punt veranderen, dat zij constant mogen gedacht worden over gebieden, die, hoewel klein, toch nog meetbaar zijn en zeer veel moleculen bevatten, (b.v. de zwaartekracht) veroorzaakt, dat in den stand van maximum-entropie de densiteit niet overal dezelfde is, dus dat er een »molaire ordening" optreedt. Maar dan is het ook niet te verwonderen, dat de electrische krachten der straling, die niet constant mogen gedacht worden over gebieden van meetbare grootte, een »moleculaire ordening" zouden teweegbrengen.

Zoo wij er echter al in geslaagd waren, de ordening tengevolge van de electrische krachten na te gaan, dan zouden wij toch den waren toestand nog niet gevonden hebben. De invloed der botsingen namelijk mag waarschijnlijk niet verwaarloosd worden. Zoo de onderlinge botsingen der moleculen op geheel ongeordende wijze plaats hadden, zouden zij de mate van ordening ongetwijfeld doen afnemen en den toestand meer tot een ongeordenden doen naderen. De bewegingswijze is echter niet slechts gedeeltelijk geordend met betrekking tot de inwerkingen der electrische krachten op de moleculen, maar ook met betrekking tot de onderlinge botsingen der moleculen. Om dit in te zien beschouwen wij twee moleculen, die elkaar reeds zeer dicht zijn genaderd. De krachten door de omringende moleculen uitgeoefend zullen dan op beide ongeveer gelijk zijn en strekken om hun inwendige beweging meer en meer gelijk te stemmen. Buitendien absorbeert elk der moleculen een gedeelte der energie, door het andere uitgezonden. Door deze twee oorzaken ontstaat een gedeeltelijke orde in de botsingen der moleculen, waarvan 't mij niet mogelijk voorkomt den invloed

na te gaan zonder zeer speciale hypothesen over het mechanisme en zelfs den vorm der moleculen te maken, waarvoor ons vooralsnog alle gegevens ontbreken.

Er is echter nog een andere moeilijkheid, die mij er aan doet twijfelen of de beschouwingen van BOLTZMANN over de inwendige beweging wel van toepassing zijn op de beweging, die oorzaak is van straling.

Volgens BOLTZMANN toch zou de inwendige energie moeten toenemen evenredig met die der progressieve beweging der moleculen, d. w. z. met de temperatuur. Volgens de wet van STEFAN is de uitgezonden energie evenredig met de vierde macht der temperatuur. Deze twee uitkomsten zijn slechts te rijmen door aan te nemen, dat de absorptie sterk afneemt, als de temperatuur stijgt.

Feitelijk geldt de wet van STEFAN voor de totale hoeveelheid uitgezonden licht, en mag misschien alleen toegepast worden voor gevallen waar een continu spectrum wordt uitgezonden. De golflengte, die het sterkst vertegenwoordigd is, is bij een continu spectrum echter ook afhankelijk van de temperatuur, zoodat voor het licht van een bepaalde golflengte de wet van STEFAN niet geldt. Toch is die verschuiving van de sterkst vertegenwoordigde golflengte niet zoo groot, dat de wet van STEFAN niet bij benadering zou zijn toe te passen.

Denken wij nu, dat inderdaad de energie met de temperatuur evenredig toeneemt, en dus de grootheid δ met den wortel uit de temperatuur. Stellen wij twee temperaturen voor door T_1 en T_2, de bij die temperatuur uitgezonden lichtsterkten door I_1 en I_2 en de bijbehoorende grootheden δ en ε door δ_1 en δ_2 en door ε_1 en ε_2 dan hebben wij, met verwaarloozing van de, een punt onmiddellijk omringende, moleculen:

$$\frac{T_1^4}{T_2^4} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_1^2} = \frac{\delta_1^2 \int \frac{e^{-2\mu_1 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2} dr}{\delta_2^2 \int \frac{e^{-2\mu_2 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2} dr}$$

of:

$$\frac{T_1^3}{T_1^3} = \frac{\int \frac{e^{-2\mu_1 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2} r^2 dr \sin\varphi \, d\varphi \, d\theta}{\int \frac{e^{-2\mu_2 r}}{r^2} \frac{y^2+z^2}{r^2} r^2 dr \sin\varphi \, d\varphi \, d\theta} = \frac{\int_0^\infty e^{-2\mu_1 r} dr}{\int_0^\infty e^{-2\mu_2 r} dr} = \frac{1/\mu_1}{1/\mu_2}$$

Lorentz [1]) heeft afgeleid, dat μ (zijn grootheid α) omgekeerd evenredig met den wortel uit de temperatuur is. En ofschoon nu zoowel de wijze, waarop ik er toe ben gekomen de absorptie omgekeerd evenredig met de derde macht van de temperatuur te stellen, als die waarop Lorentz vond, omgekeerd evenredig met den wortel uit de temperatuur, slechts grove benaderingen zijn, toch wijken deze uitkomsten te sterk af, om dit alleen aan de verwaarloozingen toe te schrijven.

Er moet dus ergens een onjuiste onderstelling gedaan zijn. En dan zou ik in de eerste plaats twijfelen aan de juistheid van de veronderstelling, dat voor alle inwendige bewegingen de energie evenredig aan de energie der progressieve beweging der moleculen moet toenemen. Ik zou dus vermoeden, dat bij botsingen werkingen optreden, die veroorzaken, dat de energie van de inwendige bewegingen, die straling veroorzaken, bij stijging der temperatuur, sterker toeneemt dan de energie der progressieve beweging der moleculen.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. v. Wet. April 1898, Dl. VI, blz. 539.

HOOFDSTUK VI.

HET VERBAND TUSSCHEN STRALING EN MOLECULAIRE ATTRACTIE.

In dit hoofdstuk zal ik den invloed bespreken der ponderomotorische werkingen, die de moleculen in een stralingsveld ondervinden.

Zooals wij gezien hebben, wordt de X-component van die krachten voorgesteld door vergelijking (19)

$$4\,\pi\,V^2\,e\left\{\frac{\partial f}{\partial x}\left(x-x_1\right)+\frac{\partial f}{\partial y}\left(y-y_1\right)+\frac{\partial f}{\partial z}\left(z-z_1\right)\right\}+$$

$$+\,e\left(\frac{dy}{dt}N-\frac{dz}{dt}M\right)$$

Hierbij is het mijn doel na te gaan, of deze krachten voldoende zijn om de moleculaire krachten bij gassen en vloeistoffen te verklaren, òf dat zij zoo gering zijn, dat het noodig is aan te nemen, dat er buitendien nog andere krachten door de moleculen onderling op elkaar worden uitgeoefend.

In de eerste plaats merken wij op, dat vergelijking (19) uit de som van eenige termen bestaat, die ieder het product van twee grootheden zijn. De eene grootheid (name-

lijk $x - x_1$, $y - y_1$, $z - z_1$, $\frac{dy}{dt}$, $\frac{dz}{dt}\Big)$ is telkens een periodieke functie, die met de trilling van het molecuul samenhangt, de tweede grootheid $\left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}, N, M\right)$ is telkens een periodieke functie, die alleen van den toestand van het veld afhangt. Waren de electrische krachten en de trillingen der moleculen nu onafhankelijk van elkaar, dan zouden die producten dezelfde kans hebben positief of negatief uit te vallen, en over alle moleculen genomen, zouden wij geen attractie als resultaat kunnen vinden.

Wij hebben echter gezien dat de trillingen der moleculen gedeeltelijk geordend zijn, ten opzichte van de oscillaties van het veld, en daardoor is het te verklaren, dat hetzij attractieve, hetzij repulsieve krachten in sterker mate zullen voorkomen.

Wij zullen in het vervolg de ongeordende deelen der trilling dus buiten beschouwing kunnen laten en alleen de trillingen in aanmerking nemen, voor zooverre zij uit het veld zijn geabsorbeerd.

Beschouwen wij nu twee moleculen en schrijven voor beide de vergelijkingen (19) en (21) op, telkens de electrische en magnetische krachten nemende, zooals die door het andere molecuul worden opgewekt, dan krijgen wij een stel van twaalf simultane differentiaal vergelijkingen, die de eigenaardigheid vertoonen, dat in dezelfde vergelijking differentiaalquotienten naar t voorkomen voor verschillende waarden van t. Van sommige differentiaalquotienten namelijk moet de waarde genomen worden, die zij hebben op het oogenblik, waarop de kracht werkzaam is, van andere die waarde, die zij hadden op het oogenblik, waarop de kracht werd uitgezonden. Ik ben er

niet in geslaagd, dat stel differentiaal vergelijkingen op te lossen.

Slagen wij er in die differentiaal vergelijkingen op te lossen en buitendien na te gaan, welke krachten twee moleculen op elkaar uitoefenen, tengevolge van de trillingen, door een derde molecuul uitgezonden, dan is, zoo ik terecht verband zoek tusschen straling en moleculaire attractie, het capillaire vraagstuk geheel opgelost. Wij kunnen dan nagaan, of de grootheid a van de toestandsvergelijking een temperatuurfunctie is, en zoo ja, welke, en of de attractie inderdaad evenredig is met de densiteit, of dat zij dat slechts bij benadering is.

Er is echter nog een geheel andere weg, om tot een oplossing van het vraagstuk te geraken. Zoo wij namelijk de wijze van ordening van de vibraties der moleculen geheel kenden, zouden wij van ieder molecuul kunnen nagaan, welke krachten er op uitgeoefend worden door de stralingskrachten zonder daarom nog te kunnen uitmaken, hoe twee afzonderlijke moleculen op elkaar werken. Het opmaken van de vergelijkingen, waaraan voldaan moet zijn, opdat de toestand stationair is, zou dus ook tot het doel kunnen voeren.

De volgende overwegingen kunnen echter strekken om voorloopig na te gaan of de orde van grootheid van de stralingskrachten dezelfde is, als die van de moleculaire krachten, of dat zij zoo klein zijn, dat wij genoodzaakt zijn behalve de stralingskrachten nog een andere soort krachtswerking tusschen de moleculen aan te nemen.

Daartoe gaan wij na de hoeveelheid energie, die een stel vibratoren, die onder elkanders invloed staan, minder heeft, dan de som van de energie, die iedere vibrator afzonderlijk zou hebben, als hij met zijn eigen amplitude

alleen in de ruimte was. Het verschil van deze twee energiehoeveelheden is te beschouwen als de energie, die de vibratoren zouden verliezen, als zij van uit het oneindige tot elkaar werden gebracht, mits er voor gezorgd werd, dat zij gedurende het geheele proces dezelfde amplitude hadden (d. w. z. dat het proces isothermisch werd uitgevoerd).

Een strenge oplossing van dat probleem zou zeer ingewikkeld zijn en de energie van het veld zou daarbij zeker niet buiten beschouwing mogen blijven. Ik zal echter aannemen, dat de gezochte energie in hoofdzaak wordt voorgesteld door:

$$\tfrac{1}{2} \Sigma 4 \pi V^2 (f a_x + g a_y + h a_z). \quad . \quad . \quad (32)$$

Dat komt daarop neer, dat wij op een gegeven oogenblik het moment van een vibrator 0 stellen en dan het verschil zoeken van de volgende twee energie hoeveelheden

1ste. De energie noodig om het molecuul zijn moment a te geven, als het geen werking van andere moleculen ondervindt.

2de. De energie noodig om het molecuul zijn moment a te geven, wanneer het zich bevindt in een gebied, waar de electrische verschuiving de componenten f, g, h heeft.

Sommeeren wij die energie-hoeveelheid voor alle moleculen, dan hebben wij de energie, die molecuul I ten opzichte van molecuul II heeft en die molecuul II ten opzichte van molecuul I heeft, ieder afzonderlijk. Wij moeten de uitkomst dus door 2 deelen.

Waren nu de grootheden a_x en f van elkaar onafhankelijk, dan zal $f a_x$ over alle moleculen gesommeerd 0 opleveren. Tengevolge van de partieele ordening van de

vibraties der moleculen ten opzichte van de electrische krachten echter zullen f en a_x niet onafhankelijk zijn. Hetzelfde geldt natuurlijk voor $g\, a_y$ en $h\, a_z$.

Ik zal aannemen, dat ieder molecuul gemiddeld de amplitude $\sigma\, b$ uit het veld heeft opgenomen. Kenden wij nu σ als functie van de temperatuur en de densiteit voor iedere stof, dan hadden wij een volledige oplossing van het vraagstuk. Wij kennen σ echter niet en kunnen slechts berekenen hoe groot σ zou moeten zijn, opdat de stralingskrachten rekenschap van de moleculaire attractie kunnen geven. Wij moeten natuurlijk een breuk vinden en het is te verwachten, dat dit niet een zéér kleine fractie zal zijn.

Voor f zal ik de waarde nemen, zooals die is berekend op pag. 45. Wij begaan hierbij de inconsequentie een waarde voor f te nemen, berekend in de onderstelling, dat de beweging geheel ongeordend was, terwijl de energie, die wij zoeken, juist een gevolg is van de gedeeltelijke ordening. Een andere waarde voor f kunnen wij echter niet berekenen, als de wijze van ordening niet bekend is, en de fout, die wij zoo maken, is waarschijnlijk gering.

Daar de waarde van $g\, a_y$ en $h\, a_z$ gemiddeld gelijk aan die $f\, a_x$ is, zullen wij voor de energie kunnen schrijven

$$E = \frac{3}{2} \Sigma\, 4\, \pi\, V^2 f\, a_x \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (33)$$

en van a_x behoeven wij slechts die termen te nemen, die door de veldkrachten zijn opgewekt, dus:

$$E = 6\, \pi\, V^2\, \sigma\, \Sigma \left(f_1 \cos \frac{2\, \pi\, t}{T} + f_2 \sin \frac{2\, \pi\, t}{T} \right) \times$$

$$\left(b_{x1} \cos \frac{2\, \pi\, t}{T} + b_{x2} \sin \frac{2\, \pi\, t}{T} \right) \quad . \; . \; . \quad (34)$$

waarin volgens vergelijking (30), (29a) en (29b).

$$b_{x1} = p f_1 + q f_2 \qquad b_{x2} = q f_1 + p f_2$$

$$p = -4\pi \frac{V^2 e^2}{m} \frac{\frac{4\pi^2}{T^2} - \frac{f}{m}}{\left(\frac{4\pi^2}{T^2} - \frac{f}{m}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{e^4}{m^2} \frac{1}{V^2} \left(\frac{2\pi}{T}\right)^6}$$

$$q = -4\pi \frac{V^2 e^2}{m} \frac{\frac{2}{3} \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \left(\frac{2\pi}{T}\right)^3}{\left(\frac{4\pi^2}{T} - \frac{f}{m}\right)^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{e^4}{m^2} \frac{1}{V^2} \left(\frac{2\pi}{T}\right)^6}$$

Gemiddeld zullen de termen die $sin \frac{2\pi t}{T} cos \frac{2\pi t}{T}$ bevatten wegvallen en ook die het product $f_2 f_1$ bevatten. Daar nu zoowel $sin^2 \frac{2\pi t}{T}$ als $cos^2 \frac{2\pi t}{T}$ gemiddeld $\frac{1}{2}$ is, en $f_1{}^2$, gemiddeld gelijk $f_2{}^2$, vinden wij:

$$E = 6\pi V^2 \sigma p \Sigma f_1^2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (35)$$

Voor Σf_1^2 kunnen wij schrijven $\frac{1}{2} n \varepsilon^2$, waarin n voorstelt het aantal moleculen per volumen-eenheid. Voor ε mogen wij echter niet de waarde nemen, die wij in vergelijking (14) daarvoor gevonden hebben, daar die slechts geldt voor punten op eenigen afstand van de bron.

Stellen wij een volumen-element voor door

$$r^2 \, dr \, sin \, \Theta d \, \Theta \, d\varphi$$

en noemen wij den kleinsten afstand, waarop twee moleculen elkaar kunnen naderen ϱ, dan is:

$$\varepsilon^2 = 2\, n\, \overline{a^2_{x1}}\, \frac{1}{(4\,\pi)^2} \int\limits_{\rho}^{\infty}\int\limits_{0}^{\pi}\int\limits_{0}^{2\pi} r\, dr\, sin\, \theta\, d\theta\, d\varphi\, e^{-2\mu r}$$

$$\left\{ \left(\frac{y^2+z^2}{r_3} \frac{4\,\pi^2}{\lambda^2} + \frac{3\,x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right)^2 + \left(\frac{3\,x^2}{r^4} - \frac{1}{r^2} \right)^2 \frac{4\,\pi^2}{\lambda^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{x}{r^6}\,(y^2+z^2) \left[\left(\frac{4\,\pi^2}{\lambda^2} - \frac{3}{r^2} \right)^2 + \frac{9}{r^2} \frac{4\,\pi^2}{\lambda^2} \right] \right\}$$

$$\varepsilon^2 = 2\, n\, \overline{a^2_{x1}}\; \frac{1}{16\,\pi^2} \int\limits_{\rho}^{\infty}\int\limits_{0}^{\pi}\int\limits_{0}^{2\pi} r^2\, dr\, sin\, \theta\, d\theta d\varphi\, .\, e^{-2\mu r}$$

$$\left[\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)^2 \frac{1}{r^2}\, sin^2\, \theta + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \frac{1}{r^4} (5\, cos^2\, \theta - 1) + \frac{1}{r^6} (3\, cos^2 \theta + 1) \right].$$

Nemen wij in aanmerking dat

$$\int\limits_{0}^{\pi} sin^3\, \theta\, d\theta = \frac{4}{3} \quad \text{en} \quad \int\limits_{0}^{\pi} sin\, \theta\, cos^2\, \theta\, d\theta = \frac{2}{3}$$

dan wordt dit:

$$\varepsilon^2 = 2\, n\, \overline{a^2_{x1}}\, \frac{1}{8\pi} \int\limits_{\rho}^{\infty} \left[\left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \right)^2 . \frac{4}{3} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} . \frac{1}{r^2} . \frac{4}{3} + \frac{4}{r^4} \right] e^{-2\mu r} dr. \quad (36)$$

De eerste term is dadelijk te integreeren en geeft:

$$\frac{1}{2\,\mu} \left(\frac{4\,\pi^2}{\lambda^2} \right)^2 \frac{4}{3}\, e^{\;\;2\mu\rho}\, .$$

De twee andere termen zijn niet te integreeren. Laten wij echter den factor $e^{-2\mu r}$ weg, dan wordt de laatste term overwegend en wel $12\,\dfrac{1}{\varrho^3}$. De termen met kleine r blijken dus, zelfs als men $e^{-2\mu r}$ weglaat, den meesten invloed te hebben. Dit is a fortiori waar, als men $e^{-2\mu r}$ behoudt.

Wij behoeven dus alleen de termen, waarvoor r klein is, in aanmerking te nemen. Voor die termen echter is $e^{-2\mu r}$ nagenoeg gelijk de éénheid, zoodat wij inderdaad een benaderde waarde voor de integraal van den derden term zullen verkrijgen, door $e^{-2\mu r}$ door 1 te vervangen. Verder is $\dfrac{1}{\varrho^3}$ groot vergeleken bij $\dfrac{1}{2\mu}\left(\dfrac{4\pi^2}{\lambda^2}\right)^2$, zoodat wij de integraal van den eersten term, ten opzichte van die van den derden kunnen verwaarloozen.

Vergelijking (36) is dus bij benadering te vervangen door:

$$\varepsilon^2 = 3\,n\,\frac{1}{\pi}\,\overline{a^2_{x1}}\,\frac{1}{\varrho^3} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Om de grootheid $\overline{a^2_{x1}}$ te bepalen merken wij op, dat bij een vibrator de hoeveelheid energie per seconde uitgezonden gelijk is aan $\dfrac{2}{T}\,\dfrac{8}{3}\,V^2\,\dfrac{\pi^4}{\lambda^3}\,a^2$. Daar nu $\overline{a^2_{x1}} = \dfrac{1}{6}\,a^2$ vinden wij:

$$\varepsilon^2 = \frac{8}{32}\cdot\frac{1}{\pi^5}\;n.\frac{\lambda^4}{V^3}.I.\frac{1}{\varrho^3} \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

waar I de gemiddeld door een molecuul uitgezonden hoeveelheid energie voorstelt. E. Wiedemann [1]) berekent

[1]) Wied. Ann. XXXVII, 2, Bl. 203.

dat 1 molecuul platina bij 1000° per seconde uitstraalt $3,3.10^{-16}$ Gr. cal. $= 1,4.10^{-8}$ erg.

Nemen wij de wet van STEFAN aan, dan vinden wij voor I bij ongeveer 0° de waarde:

$$\frac{1,4}{5^4} 10^{-8} \text{ erg.} = 2,2\ 10^{-11}.$$

Substitueeren wij in vergelijking (35) voor Σf_1^2 de waarde $\frac{1}{2} n \varepsilon^2$ en dan voor ε^2 de waarde van vergelijking (38), dan vinden wij:

$$E = \frac{9}{32} \frac{1}{\pi^4} n^2 \frac{\lambda^4}{V} \frac{1}{\varrho^3} p I \sigma. \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Nemen wij de volgende benaderende waarden als bekend aan:

$$n = 5.10^{19} \qquad \frac{e}{m} = 10^7 \text{ [1]}$$

$$V = 3.10^{19} \qquad \frac{e^2}{m} = 2,5.10^{-13} \text{ [1]} \quad . \quad . \quad (40)$$

$$\varrho = 3.10^{-8}$$

Met behulp hiervan gaan wij eerst p in een eenvoudiger vorm brengen. Daartoe bepalen wij k uit vergelijking (28)

$$2\,k + \frac{2}{3} \frac{e^2}{m} \frac{1}{V} \left(2\,k^2 - \frac{4\pi^2}{T^2}\right) = 0$$

Hiervan moeten wij den positieven wortel hebben, die ongeveer de waarde 10^7 heeft, Daaruit volgt dat $2\,k^2$ klein

---

[1]) LORENTZ, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., Maart 1898.

is, vergeleken bij $\frac{4\pi^2}{T^2}$, zoodat wij bij benadering mogen schrijven

$$k = \frac{1}{3}\frac{e^2}{m}\frac{1}{V}\frac{4\pi^2}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (41)$$

Dit gaan wij nader substitueeren in vergelijking (27), die wij kunnen schrijven;

$$\frac{4\pi^2}{T^2} - \frac{\mathfrak{f}}{m} = k^2 + \frac{2}{3}\frac{e^2}{m}\frac{1}{V}\left(k^3 - 3k\frac{4\pi^2}{T^2}\right)$$

De term met k^3 mag weer verwaarloosd worden, en wij vinden:

$$\frac{4\pi^2}{T^2} - \frac{\mathfrak{f}}{m} = -5k^2 = -\frac{5}{9}\left(\frac{e^2}{mV}\right)^2\left(\frac{4\pi^2}{T^2}\right)^2 . \quad (42)$$

Deze grootheid is van de orde 10^{14}. Het quadraat dezer grootheid komt in den noemer van p voor en is van de orde 10^{28}. Deze term mag dus verwaarloosd worden, daar de andere term van den noemer $\left[\frac{e^2}{mV}\left(\frac{2\pi}{T^2}\right)^3\right]^2$ van de orde 10^{33} is, zoo vinden wij voor p:

$$p = 4\pi\,\frac{V^2 e^2}{m}\,\frac{\frac{5}{9}\left(\frac{e^2}{mV}\right)^2\left(\frac{4\pi^2}{T^2}\right)^2}{\left(\frac{2}{3}\right)^2\left(\frac{e^2}{mV}\right)^2\left(\frac{4\pi^2}{T^2}\right)^3}$$

of

$$p = \frac{5}{4}\frac{1}{\pi}\frac{e^2}{m}\lambda^2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

Substitueeren wij deze waarde voor p in vergelijking (39) dan vinden wij:

$$E = \frac{45}{128} \frac{1}{\pi^5} n^2 \frac{\lambda^6}{V} \frac{e^2}{m} \frac{1}{\varrho^3} I \sigma \ldots\ldots \quad (44)$$

Wij zien dus, dat E zeer sterk van λ afhangt, en dat de waarde, die wij vinden, geheel beheerscht wordt door de waarde voor λ, die wij aannemen. Nu is de grootheid I bepaald voor een continu spectrum en het is niet direct in te zien, welke waarde voor λ wij nemen moeten. Ik zal er mij dus toe bepalen te berekenen, welke waarde λ zou moeten hebben, opdat E gelijk wordt aan de energie der moleculaire attractie. σ is echter ook onbekend en om λ te berekenen moeten wij een waarde voor σ aannemen. Stellen wij nu $\sigma = 1$ dan weten wij, dat wij σ te groot nemen. De waarde van λ, die wij daaruit berekenen is dus de minimum-waarde, die λ moet hebben, opdat E gelijk aan de energie der moleculaire attractie wordt.

De energie der moleculaire krachten wordt, zooals bekend is, voorgesteld door $\frac{a}{v}$. Voor 1 c.c.M. lucht bij normale omstandigheden is dit 2700 erg. Voor I hebben wij echter genomen de energiehoeveelheid door één molecuul platina uitgezonden. De grootheid $\frac{a}{v}$ moeten wij dus ook voor platina nemen. Daar stoffen met groot moleculairgewicht ook een groote waarde voor a hebben, zullen wij a voor platina tien maal zoo groot als voor lucht nemen, en dus stellen:

$$\frac{a}{v} = 27.10^3.$$

Dat platina onder die omstandigheden een weinig stabiele of misschien een labiele phase zou vormen, doet natuurlijk niets ter zake.

Vervangen wij nu E door deze waarde van $\frac{a}{v}$, en verder alle grootheden in vergelijking (44) door hun getallenwaarde, dan krijgen wij:

$$27 \,.\, 10^3 = \frac{45}{128} \frac{1}{\pi^5} 25 \,.\, 10^{38} \frac{\lambda^6}{3.10^{10}} \frac{2{,}5 \,.\, 10^{-13}}{27 \,.\, 10^{-24}} 2{,}2.10^{-11}$$

of

$$\lambda^6 = \pi^6 \, 10^{-24} \frac{9 \,.\, 128}{25{,}5 \,.\, 10 \,.\, \pi}.$$

Bij benadering vinden wij dus:

$$\lambda = 3{,}14 \,.\, 10^{-4} \,.\, 1{,}07 = 3{,}37$$

Bij 0° is de golflengte van in merkbare hoeveelheid uitgezonden straling zeker grooter dan 10^{-4}, terwijl de grootste gemeten golflengten $\pm$ 22.10^{-4} bedragen. Dat wij dus voor λ als minimum $3{,}37 \,.\, 10^{-4}$ moeten nemen is geen onbevredigend resultaat.

Moge de numerieke uitkomst wegens de groote onzekerheid der gebruikte getallen al geen groote waarde hebben, zoo pleit zij toch eer vóór dan tegen de onderstelling, dat de oorzaak der moleculaire attractie in straling moet gezocht worden. Te meer, daar deze onderstelling reeds gesteund wordt door haar eenvoudigheid. Wel is

waar zou een juiste berekening van de moleculaire attractie uit de stralingskrachten vrij ingewikkeld zijn, maar aan het bestaan van die stralingskrachten is niet te twijfelen en de vraag is slechts: »zijn dat de eenige krachten, of bestaat er tusschen de moleculen nog een ander soort krachtswerking, dat een verklaring der moleculaire attractie geeft?" En dan is zeker de aanname van het eerste alternatief eenvoudiger, dan die van het tweede.

Ondertusschen zal nog door later onderzoek moeten blijken of deze onderstelling in staat is de moleculaire krachtswerking meer in bijzonderheden te verklaren.

Ik wil hier nog op de volgende punten wijzen.

Nemen wij aan dat σ onafhankelijk van de densiteit is, wat, wanneer wij van de botsingen afzien, à priori waarschijnlijk is, dan is de door ons per éénheid van volumen gevonden energiehoeveelheid evenredig met het quadraat van het aantal moleculen per volumenéénheid, dus evenredig met het quadraat van de densiteit. Per gewichtséénheid genomen, is de energie dus evenredig met het volumen. Dit komt dus overeen met de uitdrukking $\frac{a}{v}$, die volgens de toestandsvergelijking voor de energie gevonden wordt.

Wat de afhankelijkheid van de temperatuur betreft, geeft onze formule aan den eenen kant een sterke toename der energie met de temperatuur, daar de amplitudines der trillingen sterk toenemen. Aan den anderen kant zullen de moleculen elkaar met grooter snelheid naderen, waardoor zij minder tijd hebben elkaars trillingen te absorbeeren, zoodat σ en dus ook de energie, daardoor kleiner zal zijn. Welke van deze twee invloeden het winnen zal, is à priori niet in te zien, zoodat verdere mathematische

ontwikkeling noodig zou zijn om te zien, hoe bij de gemaakte onderstellingen de moleculaire energie van de temperatuur zal afhangen.

Verder kunnen wij nog willen nagaan, hoe de afname der krachtswerking met den afstand zal zijn. De theorie der capillariteit leert, dat die afname zeer sterk is. Beschouwen wij nu weer vergelijking (19), en nemen wij in aanmerking, dat wij slechts de vibratie van het molecuul in rekening te brengen hebben, voor zooverre zij uit het veld is geabsorbeerd, dan vinden wij:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = 4 \pi \sigma \left(b_x \frac{\partial f}{\partial x} + b_y \frac{\partial f}{\partial y} + b_z \frac{\partial f}{\partial z} \right)$$

Hierbij zijn de magnetische krachten weggelaten, daar de termen, waarin die voorkomen, voor kleine afstanden (de eenige, waarop de ponderomotorische krachten behoeven in aanmerking genomen te worden) klein zijn in vergelijking met de termen, die wij behouden hebben.

Voor die kleine afstanden zijn f, en dus ook de grootheid b_x, die evenredig is aan f, bij benadering evenredig aan $\frac{1}{r^3}$. De grootheden $\frac{\partial f}{\partial x}$, enz. zijn bij benadering evenredig aan $\frac{1}{r^4}$. De ponderomotorische krachten zullen hierdoor dus reeds omgekeerd evenredig aan de zevende macht van den afstand afnemen.

Wij hebben echter de verandering van σ nog niet in aanmerking genomen. Naarmate de moleculen reeds dichter tot elkander genaderd zijn, zullen zij reeds meer tijd gehad hebben elkaars bewegingen over te nemen. Ook σ

zal dus toenemen met afname van den afstand. Ofschoon wij nog niet kunnen aangeven, hoe die toename zal zijn, blijkt hieruit toch reeds, dat de aantrekkende krachten sneller, en misschien zeer veel sneller zullen afnemen, dan omgekeerd evenredig met de zevende macht van den afstand.

Ik heb hier alleen een verklaring gezocht van het verband van de ponderomotorische werkingen der straling en de moleculaire krachten van gassen en vloeistoffen. Het komt mij toch voor, dat de wijze, waarop de moleculen van vaste lichamen aan elkander verbonden zijn, zoo geheel afwijkt van de moleculaire krachtswerking, zooals die zich openbaart bij gassen en vloeistoffen, dat het noodzakelijk is aan de werking der moleculaire krachten voor die twee gevallen geheel andere eigenschappen toe te kennen.

Bij gassen en vloeistoffen hebben wij aangenomen, dat ieder electron in het molecuul een evenwichtsstand heeft, die de eigenschap heeft, dat als het electron zich erin bevindt, het molecuul geen electrische krachten naar buiten uitoefent. Voor vaste lichamen zou nu misschien aan te nemen zijn, dat de electrons door de nabijheid der omringende moleculen een nieuwen evenwichtsstand verkregen, die de eigenschap niet vertoont, zoodat ieder molecuul in vasten toestand zich naar buiten zou openbaren als een electrisch systeem.

Bij vloeistoffen kan het waarschijnlijk gebeuren, dat twee moleculen, die elkaar aantrekken, botsen, en daardoor de phasen van hun trillingen zoo wijzigen, dat zij na de

botsing elkaar afstooten. Bij vaste lichamen zal dat niet het geval kunnen zijn: de trillingen kunnen bij botsingen veranderen, maar de moleculaire krachten, die hoofdzakelijk beheerscht worden door het blijvend electrisch moment der moleculen, zullen daarvan slechts geringen invloed ondervinden. Daardoor ontstaat noodzakelijk een veel grooter stabiliteit in de inwendige structuur der vaste lichamen.

Dat vaste lichamen, als zij amorph zijn, geen electrische werking naar buiten uitoefenen zou dan verklaard moeten worden door de onregelmatige orientatie der moleculen, evengoed als het feit, dat ijzer in een toestand kan zijn, waarin het geen magnetische krachten uitoefent, verklaard wordt uit de onregelmatige orientatie der magnetische moleculen. Het nablijven van electriciteit in een dielectricum, dat gepolariseerd is geweest, bij voorbeeld in het glas van een Leidsche flesch, is dan volkomen overeenkomstig aan de hysteresis bij het magnetisme.

Aan den anderen kant zou men bij kristallen verwachten, dat zij electrische eigenschappen zouden vertoonen. Misschien zal daarbij moeten aangenomen worden, dat er een oppervlaktelaag ontstaat, die de electrische werking weer compenseert. Het feit, dat een kristal, dat gespleten wordt, electrische eigenschappen vertoont, zou op deze wijze een zeer natuurlijke verklaring vinden.

Ook contactelectriciteit zou volgens deze theorie misschien aan een orientatie der moleculen, en niet aan een chemische omzetting, moeten toegeschreven worden.

Hoewel deze onderstelling over den vasten toestand nog zeer gewaagd schijnt en haar nog alle meer nauwkeurige mathematische ontwikkeling ontbreekt, waaruit zou moeten blijken of zij quantitatief in overeenstemming met de

waargenomen feiten is, heb ik gemeend, haar aan het eind van mijn proefschrift bij wijze van gissing te mogen vermelden, in de hoop later in staat te zijn op meer grondige wijze te onderzoeken, of zij in staat is, iets bij te dragen voor onze kennis van den vasten toestand, waaromtrent op het oogenblik nog zoo weinig bekend is.

APPENDIX

BIJ

HOOFDSTUK III.

In de Ann. der Phys. van Nov. 1900 [1]) komt nog een stuk van WIEN voor. waarin hij nog eens aantoont, dat de vrije uitbreiding van straling onomkeerbaar is. Zijn bewijs komt op het volgende neer.

Wij denken ons drie concentrische bollen: I de kleinste met straal ϱ zóó klein, dat de geheele bol mag gedacht worden in het middelpunt der beide andere te liggen. De tweede (II) is een volmaakte spiegel met straal R_1. De derde (III) is een daarmee concentrische volmaakte spiegel met straal R_2. Voor de duidelijke voorstelling van wat er gebeurt, zullen wij R_2 vele malen grooter denken dan R_1, ofschoon voor het bewijs slechts noodig is, dat de derde bol buiten de tweede ligt, onverschillig hoe de verhouding der stralen is.

WIEN denkt nu bol I licht uit te stralen, en stelt zich voor, dat er dan een toestand zal ontstaan, die hij een toestand van labiel evenwicht noemt, en waarin de straling steeds nagenoeg radiaal blijft loopen, terwijl de energie-

---

[1]) Ann. der Phys. B. 3 H. 3 pag. 535.

dichtheid omgekeerd evenredig met het quadraat van den afstand is. Laten wij de dichtheid voorstellen door $\frac{2e}{r^2}$ Beschouwen wij de dichtheid der energie, die zich van I naar II, en die zich van II naar I voortplant ieder afzonderlijk, dan vinden wij voor beide dichtheden $\frac{e}{r^2}$.

Ofschoon de omstandigheden door Wien gedacht, nooit verwezenlijkt kunnen worden, en op grond daarvan reeds bezwaar tegen zijn bewijs gemaakt zou kunnen worden, zal ik eens aannemen, dat bovenstaande omstandigheden kunnen bestaan, om dan aan te toonen, dat daaruit een geheel ander procès zou volgen, dan Wien zich denkt, dat zou plaats hebben, en wel een proces, dat volkomen omkeerbaar is, wat de meetbare coördinaten aangaat.

Wien denkt zich de stralende bol I door een volkomen spiegel vervangen, (om emissie, absorpsie en diffuse reflexie te vermijden, die volgens Planck de oorzaak zijn, waardoor het proces onomkeerbaar wordt), om dan aan te toonen, dat de vrije uitbreiding op zich zelf reeds onomkeerbaar is.

Daarna denkt hij, dat II zich uitzet, totdat hij met III samenvalt. Daarbij zal arbeid gewonnen kunnen worden door den druk der stralen. De eindtoestand is, dat de ruimte binnen III met energie gevuld zal zijn, waarvan de dichtheid is $\frac{2e'}{r^2}$, waarin $e' < e$. Daaruit volgt, dat de temperatuur der straling bij dat proces gedaald is. Door evenveel arbeid aan te wenden, als wij eerst hebben gewonnen, kunnen wij echter den tweeden bol weer laten inkrimpen, tegen den druk der straling in, tot hij zijn

oorspronkelijke grootte weer heeft aangenomen. De oorspronkelijke toestand zal dan geheel hersteld zijn, en het proces is volkomen omkeerbaar.

Om nu aan te toonen, dat vrije uitbreiding van straling onomkeerbaar is, denkt WIEN zich de bol II niet geleidelijk grooter te worden, maar plotseling te verdwijnen. De straling zal zich dan uitbreiden over de vroeger stralingslooze ruimte tusschen II en III WIEN stelt zich voor, dat dan de geheele ruimte tusschen I en III gevuld zal zijn met een dichtheid $\frac{2\,e''}{r^2}$ waarin $e'' < e$. De temperatuur zou dus afgenomen zijn zonder compensatie en het proces zou dus onomkeerbaar moeten zijn.

Om in te zien, wat er inderdaad bij vernietiging van wand II zal gebeuren, moeten wij opmerken, dat een wand, om volkomen terug te kaatsen, volkomen moet geleiden. Hij kan dus nooit electro-magnetische energie bevatten, maar als er een electrische golf opvalt, wordt deze geheel teruggeworpen, zonder dat er een gedeelte in doordringt en achterblijft. Wordt nu op het oogenblik t de bol II vernietigd, dan zal de energie, die zich van I naar II voortplantte zich in die richting blijven bewegen en op het oogenblik $t + \frac{R_2 - R_1}{V}$ op bol III vallen. De energie, die zich van II naar I voortbewoog, zal zich, na terugkaatsing op I, aansluiten achter de energie, die in tegengestelde richting stroomde. Zoo zal er een reeks golven ontstaan tusschen twee bollen, die $2\,R_1$ in straal verschillen, en die reeks golven zal op het oogenblik $t + \frac{R_2 - R_1}{V}$ op bol III beginnen te vallen, daar terug-

gekaatst worden en weer naar het centrum zich voortplanten.

Bij absoluut spiegelende wanden zal die reeks golven steeds onveranderd blijven bestaan. De ruimte zal nooit zoo gevuld worden, dat de dichtheid is $\frac{2\,e''}{r^2}$, waarbij e'' overal binnen III constant zou zijn, maar er zal slechts een gedeelte van ruimte binnen III gevuld zijn met stralingsenergie en wel een gedeelte tusschen twee bollen met stralen, die $2\,R_1$ verschillen, terwijl in dat gedeelte de dichtheid $\frac{e}{r^2}$ zal bedragen. Slechts dicht bij de twee wanden op een afstand geringer dan R_1, kan het voorkomen, dat de opvallende en de teruggekaatste golf over elkaar heen vallen en de dichtheid dus $\frac{2\,e}{r^2}$ is. Op de oogenblikken, dat de golfreeks bezig is op een der bollen I of III teruggekaatst te worden, is het met straling gevulde deel der ruimte natuurlijk kleiner dan een bolschaal met dikte $2\,R_1$.

Het is gemakkelijk in te zien, dat op de oogenblikken $t + \frac{2\,R_2}{V}$, $t + \frac{4\,R_2}{V}$, $t + \frac{6\,R_2}{V}$ enz. alle energie zich weer zal bevinden binnen bol II. Denkt men op een dier oogenblikken den wand II weer plotseling aangebracht, dan zal daarna de toestand dus weer geheel dezelfde zijn, als vóór het vernietigen van wand II, zoodat dit proces volkomen omkeerbaar is.

Onomkeerbaar zou het proces slechts kunnen worden als de straling in bol I resonatoren vond, waarin zij gedeeltelijk werd geabsorbeerd, en daarna weer langzamer-

hand uitgezonden. Daardoor zou een stralingstoestand kunnen ontstaan, die de geheele ruimte binnen bol III vulde, en dus geringer dichtheid en lager temperatuur bezat, als de oorspronkelijke straling. Maar daaruit volgt weer, dat PLANCK gelijk heeft de entropie-toename toe te schrijven aan de absorptie en diffuse reflectie, en niet aan vrije uitbreiding van straling op zich zelf.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De entropie-wet is een waarschijnlijkheids-wet.

II.

De entropie neemt slechts toe door een van de twee volgende oorzaken:

a. De botsingen der moleculen.

b. Het vallen van straling op moleculen.

III.

Onomkeerbare processen zijn niet noodwendig processen, waarbij de entropie toeneemt.

Door verwarring van deze twee soorten processen is de schijnbare tegenstrijdigheid tusschen de theorie van Wien en die van Planck ontstaan. Wien verklaart nl. dat vrije uitbreiding van straling, waarbij de straling geen arbeid verricht, onomkeerbaar is, terwijl Planck dat proces voor omkeerbaar houdt.

IV.

Het feit, dat warme lichamen straling uitzenden, moet daaraan toegeschreven worden, dat de momenten der moleculen nooit nauwkeurig de waarschijnlijkste verdeeling zullen hebben, maar dat zij afwijkingen van die waarschijnlijkste verdeeling zullen vertoonen.

V.

De verdeeling van de inwendige beweging der moleculen is een moleculair partieel geordende beweging.

VI.

De moleculaire krachten in gas- en vloeistoftoestand zijn waarschijnlijk te verklaren door de ponderomotorische werkingen der straling.

VII.

De moleculaire krachten in vasten toestand zijn waarschijnlijk te verklaren door aan te nemen, dat de electrons in den vasten toestand door de aanwezigheid der omringende moleculen een blijvende uitwijking uit hun evenwichtsstand hebben.

VIII.

De wet „de Actie is gelijk aan de Reactie" is geen algemeene natuurwet.

IX.

Functionaal-vergelijkingen hebben behalve de oplossing, die door een regelmatig verloopende functie wordt voorgesteld, nog andere meer algemeene oplossingen, die door de som van integralen van FOURIER zijn voor te stellen, en waarbij de functie en de differentiaalquotienten daarvan, discontinuiteiten zullen vertoonen.

X.

Dezelfde twee soorten oplossingen, die in stelling IX bedoeld zijn, voldoen aan differentiaal-vergelijkingen, waarin differentiaalquotienten voorkomen, die voor verschillende waarde der onafhankelijk veranderlijke moeten genomen worden.

Is de differentiaal-vergelijking van den n^{den} graad, dan zijn echter bij de meer algemeene oplossing de functie en de differentiaalquotienten tot en met het $(n-1)^{ste}$ continu, en slechts de differentiaal-quotienten van den graad n en hooger, kunnen discontinu zijn.

XI.

Ten onrechte beschouwt BOLTZMANN valsch chemisch evenwicht en vertragingsverschijnselen bij verdamping, condensatie en stolling als volkomen analoog [1].

---

[1]) Gastheorie II, pag. 217.

XII.

De verklaring van valsche chemische evenwichten, die DUHEM geeft, door middel van wrijving heeft geen physische beteekenis.

XIII.

Een juiste theoretische formule voor de verdeeling der energie over de verschillende golflengten bij zwarte straling is nog niet gegeven.

Op grond van de bestaande waarnemingen is het nog niet mogelijk met zekerheid te beslissen of de formule van LUMMER en PRINGSHEIM [1]) of die van PLANCK [2]) als empirische formule te verkiezen is. De formules van WIEN [3]), RAYLEIGH [4]) en THIESEN [5]) zijn te verwerpen.

XIV.

Niet alleen theoretisch, maar ook experimenteel is aangetoond, dat de dampspanning van een bepaalde stof bij een bepaalde temperatuur een constante is.

---

1) Verh. D. Ph. Ges. 1900, Nr. 12*a*, pag. 163.
2) 〃 〃 〃 〃 〃 〃 13 〃 202.
3) Wied. Ann. t. LVIII p. 662 1896.
4) Phil. Mag. vol. 49, N°. 301 fune 1900, pag. 539.
5) Verh. der Deutschen Phys. Ges. 1900, N°. 5, pag. 65.

